

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Paul GOUESNARD

Structure et réactivité chimique des
éthers et des thioéthers d'énol conjugués

Soutenue le 17 Avril 1970 devant la Commission d'Examen :

M. NORMANT
M. WOJTKOWIAK } Présidents

M. BERTRAND
M. QUINIOU } Examineurs
M. MARTIN

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Paul GOUESNARD

Structure et réactivité chimique des
éthers et des thioéthers d'énol conjugués

Soutenue le 17 Avril 1970 devant la Commission d'Examen :

M. NORMANT
M. WOJTKOWIAK } Présidents

M. BERTRAND
M. QUINIOU } Examineurs
M. MARTIN



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Physique de la Faculté des Sciences de Nantes.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame MARTIN et à Monsieur MARTIN pour les conseils et la bienveillante attention qu'ils m'ont toujours prodigués.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur H. NORMANT et Monsieur le professeur WOJTKOWIAK qui ont bien voulu me faire l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements vont aussi à Messieurs les professeurs BERTRAND de la Faculté des Sciences de Marseille et QUINIOU de Nantes qui ont accepté de juger ce travail.

Les analyses ont été réalisées à la Sorbonne par M. DORME. Je lui exprime mes vifs remerciements.

Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire pour leur collaboration amicale.

STRUCTURE ET REACTIVITE CHIMIQUE
DES ETHERS ET DES THIOETHERS D'ENOLS
CONJUGUES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - Préparation des éthoxy-diènes et de leurs précurseurs

CHAPITRE II - Etude physico-chimique des éthoxy-diènes - 1,3.

- 2.1. - Chromatographie en phase gazeuse
- 2.2. - Résonance magnétique nucléaire
- 2.3. - Absorption dans l'ultra-violet.

CHAPITRE III - Etude des transpositions intervenant dans les éthoxy-diènes

- 3.1. - Transpositions dans les diènes linéaires
 - 3.1.1. Formation de diènes vinyliques ou propényliques
 - 3.1.2. "Rétroamification" isopropénylique $\longrightarrow$ propénylique
 - 3.1.3. Prototropie diène - 1,3 $\longrightarrow$ diène - 2,4
 - 3.1.4. Interdépendance des différentes transpositions.
- 3.2. - Transpositions dans les hétérocycles diéniques
 - 3.2.1. Dérivés du pyranne
 - 3.2.2. Dérivés du furanne
 - 3.2.3. Dérivés du thiofène

CHAPITRE IV - Synthèses au départ des éthoxy-diènes conjugués

- 4.1. - Application synthétique des différentes transpositions
- 4.2. - Hydrolyse : Synthèse de composés carbonylés deutériés éthyléniques
- 4.3. - Réaction de Vilsmeier - Haack : synthèse de composés amino-carbonylés diéniques
- 4.4. - Réaction de Diels - Alder : synthèse d'éthoxy tétrahydrobenzaldéhydes
- 4.5. - Réaction du dichloro carbène : synthèse d'éthoxy cyclopropanes éthyléniques

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

TABLE des FIGURES

LISTE des TABLEAUX

INTRODUCTION

Les éthers d'énol ont acquis une grande importance en chimie préparative par suite de leur grande réactivité vis-à-vis des composés électrophiles. L'attaque se fait en général sur le carbone situé en β de l'oxygène car c'est lui qui possède la plus forte densité électronique. Un comportement analogue se manifeste avec les énamines et les thio éthers d'énol. Toutefois, les énamines réagissent plus facilement que les éthers d'énols sur les composés électrophiles à cause d'une délocalisation électronique plus importante.

Il était intéressant d'envisager le cas des analogues diéniques des éthers d'énol car dans ces composés, on prévoit une transmission des effets π le long de la chaîne conjuguée.

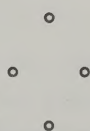
De tels composés doivent cependant manifester des propriétés chimiques particulières conditionnées par la configuration et la conformation des doubles liaisons $C = C$, et nous avons tenté de les mettre en évidence.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes bornés à l'étude des éthoxy-diènes et de quelques diènes sulfurés. Notre travail comprendra 4 parties.

Après avoir rappelé brièvement les méthodes de préparation des éthoxy-diènes, dans la 1^{ère} Partie, nous décrivons les principaux résultats d'une étude structurale par chromatographie en phase vapeur, résonance magnétique nucléaire et absorption ultra-violette.

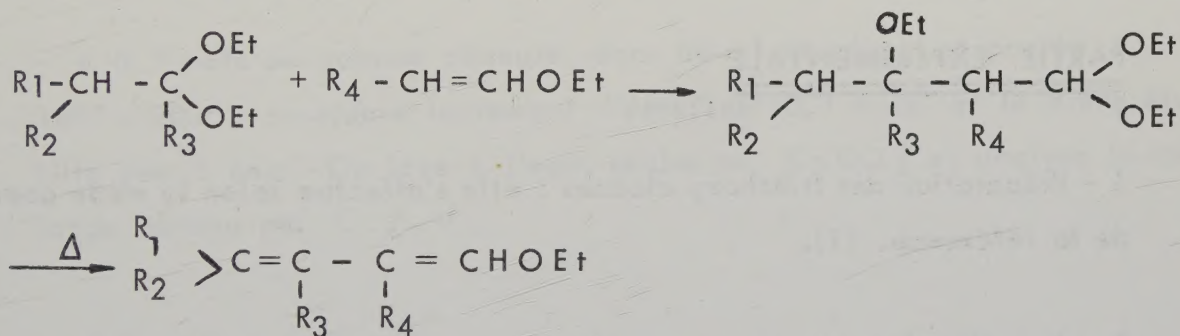
Le chapitre III sera dévolu à l'étude des différentes transpositions qui se manifestent en série éthoxy-diène linéaire et hétérocyclique.

Enfin, dans le chapitre IV, nous envisagerons quelques applications synthétiques des éthoxy-diènes (hydrolyse, addition sur le réactif de Vilsmeier-Haack, synthèse diénique et addition avec le dichloro carbène).

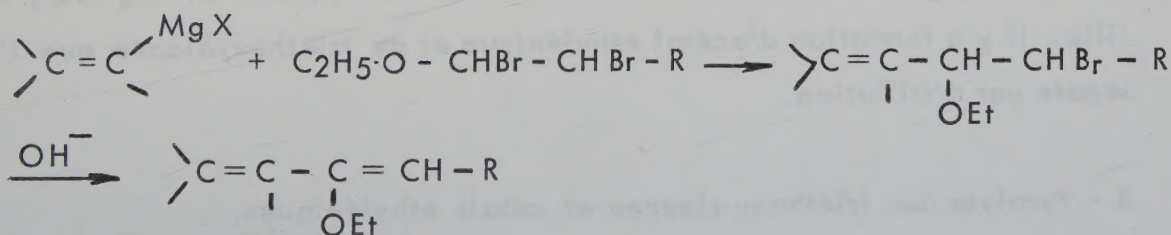


Différentes méthodes de préparation des éthoxy-diènes ont déjà été décrites dans la littérature (1) à (10). Mais nous nous bornerons ici à rappeler celles que nous avons utilisées.

Les éthoxy-1 diènes peuvent s'obtenir aisément par pyrolyse des triéthoxy-alcanes. Ces derniers sont préparés par condensation d'un acétal sur un éther vinylique en présence de BF_3 . (1) (2)

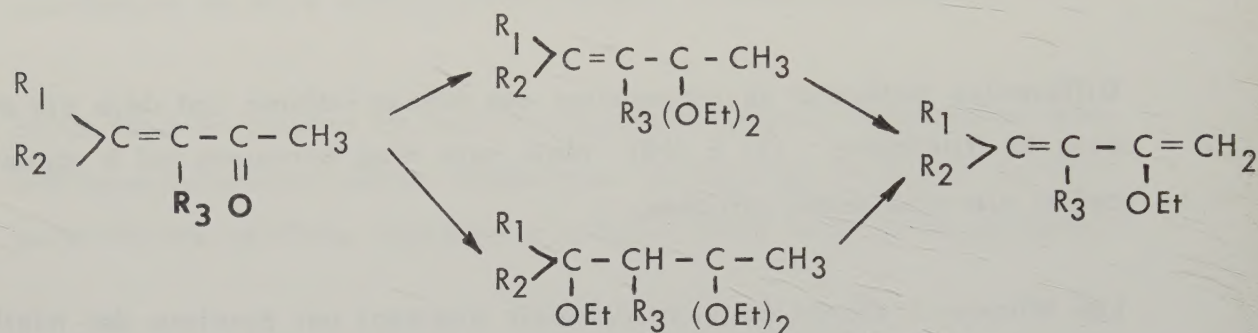


Les éthoxy-2 diènes-1,3 se préparent par enlèvement d'une molécule de HBr aux éthoxy halogéno alcènes, (4)



Il est également possible de condenser l'éther dibromé sur un magnésien allylique (cf. transpositions) : l'arrachement de HBr conduit au diène conjugué par réarrangement.

Les cétones éthyléniques préalablement acétalisées ou transformées en triéthoxyalcanes permettent d'obtenir après pyrolyse l'éthoxy-diène correspondant par perte d'une ou deux molécules d'éthanol. (3).



PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Préparation des triéthoxy alcanes : elle s'effectue selon le mode opératoire de la référence. (1).

2 - Acétalisation des cétones éthyléniques : on chauffe jusqu'à coloration rouge foncée un mélange de 0,5 mole de cétone, 74 g d'orthoformiate d'Ethyle, 180 g d'éthanol absolu pur et sec avec 0,1 g d'acide paratoluène sulfonique. On laisse refroidir et on neutralise par $C_2H_5ONa - C_2H_5OH$: le mélange se décolore. On lave avec 1 l d'eau, sèche sur K_2CO_3 et distille. Il y a formation d'acétal éthylénique et de triéthoxyalcane que l'on sépare par distillation.

3 - Pyrolyse des triéthoxyalcanes et cétales éthyléniques.

On ajoute très lentement 0,2 mole de triéthoxyalcane à un mélange de 0,2 g d'acide paratoluène sulfonique et de 4 ml de quinoline chauffé au bain

métallique à 220° . Les produits de la pyrolyse distillent. Le mélange brut est lavé à l'eau carbonatée (2%) pour éliminer l'éthanol, puis analysé par chromatographie en phase vapeur sans être redistillé.

4 - Synthèse des éthoxyhalogénoalcènes : ils sont préparés par la méthode de H. Normant et G. Martin (4). L'enlèvement de HBr peut se faire de deux façons différentes :

- à une solution de 0,2 mole de $(\text{CH}_3)_3 \text{COK}$ dans 100 ml de solvant ($(\text{CH}_3)_3 \text{COH}$ - D.M.S.O ou H.M.P.T.) maintenue à 70° , on ajoute lentement en 1 h. sous agitation 0,1 mole d'éthylène. Une fois l'addition terminée, on maintient le mélange à 70° pendant 4 heures et on laisse reposer une nuit à température ambiante avant de distiller. Le mélange brut est lavé à l'eau pour éliminer le tertibutanol, séché sur $\text{K}_2 \text{CO}_3$ et analysé par C.P.V.

- à 0,2 mole de potasse dissoute dans 60 ml de glycol et portée à 180° - 200° , on ajoute lentement l'éthylène (0,1 mole) et le diène distille peu à peu. On lave à l'eau, sèche sur $\text{K}_2 \text{CO}_3$ et analyse le mélange obtenu par C.P.V.

la substitution sur la chaîne diénique et la polarité des composés étudiés. L'influence de la géométrie des doubles liaisons se manifeste par une élution plus rapide pour les isomères de configuration *cis* quelle que soit la phase stationnaire utilisée.

L'emploi des indices de rétention permet les identifications de routine après caractérisation par R.M.N.

2.1.1. Résultats

Les différents isomères séparés par chromatographie et analysés par R.M.N. ont été individualisés par leurs indices de rétention définis selon Kovats (11)

$$\text{par : } I = 200 \frac{\log V_N(X) - \log V_N(Z)}{\log V_N(Z+2) - \log V_N(Z)} + 100 Z$$

V_N représente les volumes de rétention absolus, soit de la substance inconnue (X), soit des carbures normaux (Z) et (Z+2). Pour le calcul des indices de rétention, on peut remplacer les volumes de rétention par les temps de rétention directement mesurés sur le chromatogramme. L'intérêt le plus remarquable des indices de rétention est leur très bonne reproductibilité : avec les éthoxy-diènes, l'erreur commise sur la mesure de I est en général inférieure à 0,5 %. De plus, les indices de rétention varient peu avec la température et peuvent être considérés comme constants sur un intervalle étroit de température (25° - 30°) : leurs variations sont en fait inférieures aux erreurs de mesures.

En outre, les indices de rétention permettent l'introduction de règles d'additivité tenant compte de la contribution particulière de chaque groupement ou substituant. Il en est de même pour la différence $\Delta I = I_p - I_a$ entre indices sur phase polaire et apolaire qui est une mesure de la polarité du

		Carbowax 4 000 12 % * 100 °	Emulphor O 6 % 75 °	S. E. 30 6 % 75 °	Carbowax 1 540 6 % 75 °	Apiézon L 6 % 75 °
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$ 4 3 2 1	cis trans	740 778	690 733	597 615	731 794	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	cis trans	962 987	908 927	730 745	1001 1016	702 727
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	cis trans	1 039 1 083	989 1 025	815 848	1 061 1 098	807 839
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OEt}$	trans	1 064	1 014	835	1 078	821
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$	trans	1 043	992	832	1 060	819
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$ 4 3 2 1	cis-1,2 cis-3,4 cis-1,2 trans-3,4 trans-1,2 cis-3,4 trans-1,2 trans-3,4	1 044 1 079 1 099 1 105	- 1 041 1 054 1 059	849 { 870	1 104 1 111 1 125 1 133	{ 843 { 862
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OEt}$	cis trans	1 088 1 136	1 060 1 095	897 927	1 120 1 161	- 910
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHOEt}$	trans-1,2 trans-3,4	1 117 1 181	1 075 1 125	919 952	1 133 1 192	- 941
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CHOEt}$	trans-1,2 cis-3,4 trans-1,2 trans-3,4	1 204 1 223	1 151 1 170	971 987	1 214 1 235	963 979
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	cis trans	1 116 1 155	1 069 1 108	903 940	1 124 1 166	914 935
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$	trans ou cis		1 013		1 108	855
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$			1 080 1 099		1 136 1 168	914 932
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{OEt}$	trans		1 038			875
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOEt}$ 4 3 2 1	cis-1,2 cis-3,4 trans-1,2 trans-3,4 cis-1,2 trans-3,4 trans-1,2 cis-3,4	1 091 1 145 1 182 1 263	1 052 1 105 1 126 1 215	937 { 950 1 050	1 100 1 154 1 190 1 277	908 { 942 1 035
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	cis-1,2 cis-3,4 cis-1,2 trans-3,4 trans-1,2 cis-3,4 trans-1,2 trans-3,4		1 162 1 182 1 215 1 240	1 010 1 029 1 050 1 071	1 227 1 249 1 283 1 310	995 1 014 1 043 1 068
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	trans		1 182	1 029	1 249	1 014
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	cis trans		1 182 1 266	1 016 1 085	1 245 1 333	1 004 1 070
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	cis trans		1 123 1 140	{ 986	{ 1 188	943 971
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{OEt}$	trans-1,2 trans-3,4		1 190			1 034
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{OEt}$	trans		1 090			937
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$ 4 3 2 1	trans-1,2 cis-3,4 trans-1,2 trans-3,4		1 263 1 289	1 119 1 139	1 313 1 340	1 106 1 132

TABLEAU 1 — Indices de rétention des Ethoxy-1 diènes -1,3

* mesures faites à 100 °

Dans le cas des doubles liaisons du type $\text{C}=\text{CH}-\text{OEt}$ ou $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$

nous avons défini l'isomère trans comme étant celui où H et CH_3 sont de part et d'autre de la double liaison

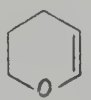
		Carbowax 4000 12%	Emulphor 0 6%	SE 30 6%	Carbowax 1540 6%	Apiézon L 6%
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$		880	833	690	885	668
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	trans	968	912	784	975	768
	cis	1023	967	822	1030	808
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	cis	1000	947	816	1013	798
	trans	1014	965		1030	808
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$		965	918	781	981	768
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	cis	985	943	844	1006	815
	trans	1026	989	865	1045	846
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	trans-1,2 cis-3,4	1030	982	880	1043	861
	cis-1,2 cis-3,4	1074	1023	899	1087	887
	cis-1,2 trans-3,4	1084	1030	909	1095	895
	trans-1,2 trans-3,4	1108	1053	940	1121	922
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$			1013		1065	885
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{nC}_3\text{H}_7)-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$			1068*			958*
$\text{nC}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$			1168*			1017*
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	trans-1,2 cis-3,4		1145			967
	trans-1,2 trans-3,4					
 -CH=CH-CH ₃	cis		1217			992
	trans		1246			1015

Tableau 2 - Indices de rétention des éthoxy-2,diènes-1,3. Les mesures sont effectuées à 75°C sauf dans le cas du Carbowax 4000 (100°)* .

Les structures $-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}-\text{R}$ cis et trans correspondent à H et OEt en cis ou en trans .

composé étudié. En effet, sur colonne apolaire, il existe une corrélation entre le temps de rétention et la tension de vapeur ou température d'ébullition du composé : le terme I_a est donc un terme de volatilité.

Nous avons mesuré les indices de rétention pour les isomères géométriques des éthoxy-diènes - 1,3 sur 5 colonnes différentes.

2.1.2. Discussion des résultats

a) règles d'additivité : les règles d'additivité permettent en principe de calculer à priori les indices de rétention en tenant compte des contributions de chaque groupement ou substituant. C'est ainsi que pour les éthoxy - 1 diènes - 1,3, nous avons pu calculer l'influence des substituants et de la géométrie de la molécule sur la valeur de l'indice de rétention mesuré avec une colonne S E 30.

L'isomère cis de l'éthoxy - 1 butadiène - 1,3 a été pris comme référence ($I_{SE\ 30} = 730$) et la chaîne diénique numérotée ainsi : $C=C-C=C-OEt$
4 3 2 1

L'introduction d'un groupe carboné sur la chaîne augmente l'indice d'un nombre qui varie avec la position de ce substituant.

CH ₃	sur le carbone	4	augmentation	100
CH ₃	-	3	—	90
CH ₃	-	2	—	80
CH ₃	-	1	—	70

On remarque également que la contribution d'un groupe isopropyle est inférieure d'environ 30 à celle du groupement linéaire (240 au lieu de 270).

Dans les cas les plus simples, l'application de ces règles permet de prévoir les indices de rétention expérimentaux avec une bonne approximation : l'erreur est en général inférieure à 2 %.

		I _r calc.	I _r exp.	δ I _r en %
CH ₂ = CH - CH = CH - OEt	cis	730	730	0
	trans	760	745	2
CH ₂ = C(CH ₃) - CH = CH-OEt	cis	820	815	0,6
	trans	850	848	0,25
CH ₂ = CH - C(CH ₃) = CH-OEt	cis	810	-	-
	trans	840	830	1,25
CH ₂ = C(CH ₃) - C(CH ₃) = CH-OEt	cis	900	897	0,3
	trans	930	927	0,3
$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & =\text{CH} & -\text{CH} & =\text{CHOEt} \end{array}$	cis-1,2 cis-3,4	840	-	
	cis-1,2 trans-3,4	855	849	0,7
	trans-1,2 cis-3,4	870	{ 870	0
	trans-1,2 trans-3,4	885		1,7
CH ₂ = C(C ₂ H ₅) - CH = CHOEt	cis	910	903	0,8
	trans	940	940	0
CH ₂ = C(C ₂ H ₅) - C(CH ₃) = CH-OEt	cis	990	-	-
	trans	1020	1000	2
CH ₂ = C(n.C ₃ H ₇) - CH = CH - OEt	cis	1000	-	
	trans	1030	1029	0,1
(CH ₃) ₂ C = C(CH ₃) - CH = CH-OEt	cis	1020	1016	0,4
	trans	1050	1085	- 3,3
CH ₂ = C(i.C ₃ H ₇) - CH = CH OEt	cis	970	{ 986	- 1,5
	trans	1000		1,5
CH ₂ = CH - CH = C(CH ₃) - OEt	trans	830	832	0,25
nC ₃ H ₇ -CH=CH-CH=C(CH ₃)OEt	trans-1,2 cis	1140	1119	1,9
	trans-1,2 trans	1155	1139	1,4
CH ₃ -CH=C(CH ₃)-CH=CH-OEt	trans-1,2 cis	960	971	- 1,1
	trans-1,2 trans	975	987	- 1,2
C ₂ H ₅ -CH=C(CH ₃)CH=CH-OEt	cis-1,2 cis	1030	1010	2
	cis-1,2 trans	1045	1029	1,6
	trans-1,2 cis	1060	1050	1
	trans-1,2 trans	1075	1071	0,4

TABEAU 3 - Indices de rétention calculés et expérimentaux d'éthoxy-1 diènes-1,3 sur colonne SE 30.

Si la concordance semble acceptable dans le cas d'une colonne SE 30, il en est autrement avec les autres colonnes et aucune règle n'a pu être dégagée.

Comme nous l'avons vu, l'addition d'un atome de carbone dans la chaîne butadiénique augmente l'indice de 100 lorsque le substituant méthyle est séparé par $n=4$ carbones du groupe éthoxylé. Lorsque $n = 3, 2$ ou 1 l'influence du méthyle diminue avec le nombre d'atomes de carbone séparant le CH_3 et le OEt .

Dans la majorité des cas, l'influence mutuelle des substituants diminue leur contribution propre et perturbe les règles d'additivité. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser les incréments de rétention qui tiennent compte des perturbations dues aux substituants entre eux. (13).

Les incréments de rétention ont été calculés selon les règles données par Kovats (13). Ces règles font intervenir les différents groupements fonctionnels et substituants ainsi que les positions relatives de ces derniers. Toutefois, il faut remarquer que, dans le cas particulier des éthoxydiènes conjugués, les incréments de rétention calculés ne font pas intervenir la conjugaison des électrons π de la molécule. La différence entre incréments calculés selon Kovats et mesurés peut servir à mettre en évidence la conjugaison de nos molécules.

Les ΔI mesurés représentent la différence des 2 indices de rétention sur colonnes polaire (Emulphor O) et apolaire (apiézon L) et peuvent ainsi être entachés d'une erreur assez importante.

En série éthoxy-1 et éthoxy-2 diène-1, 3, les valeurs moyennes observées pour ΔI sont de l'ordre de 40 et de 20 respectivement.

Dans tous les cas, la valeur mesurée est supérieure à la valeur calculée. Pour améliorer la coincidence entre les ΔI calculés et expérimentaux,

	ΔI mesuré	ΔI calculé	$\delta \Delta I$
$CH_2 = CH - CH = CH - OEt$	206 - 200	164	42 - 36
$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH - OEt$	182 - 186	146	36 - 40
$CH_2 = CH - C(CH_3) = CH - OEt$	193	144	49
$CH_2 = C(CH_3) - C(CH_3) = CH - OEt$	185	126	59
$CH_3 - CH = CH - CH = CH - OEt$	198 - 192	154	44 - 38
$CH_3 - CH = CH - C(CH_3) = CH - OEt$	184	134	50
$CH_3 - CH = C(CH_3) - CH = CH - OEt$	188 - 191	136	52 - 55
$CH_2 = C(nC_3H_7) - CH = CH - OEt$ trans	168	135	33
$CH_2 = CH - CH = C(CH_3) - OEt$	173	134	39
$CH_2 = C(C_2H_5) - CH = CH - OEt$	155 - 173	129	26 - 44
$CH_2 = C(C_2H_5) - C(CH_3) = CH - OEt$	170	119	51
$(CH_3)_2C = C(CH_3) - CH = CH - OEt$	178 - 196	126	52 - 70
$CH_2 = C(i.C_3H_7) - CH = CH - OEt$	180 - 162	132	48 - 37
$CH_2 = C(CH_3) - CH = C(CH_3) - OEt$	158	116	42
$CH_3 - CH = CH - CH = C(CH_3) - OEt$	166 - 167	134	32 - 33
$C_2H_5 - CH = CH - CH = C(CH_3) - OEt$	156	117	39
$CH_2 = CH - CH = C(C_2H_5) - OEt$	163	137	26

TABEAU 4 - Incréments de rétention mesurés et calculés selon Kovats pour les éthoxy-1 diènes.

	ΔI mesuré	ΔI calculé	$\delta \Delta I$
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	165	140	25
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$	144 - 152	132	12 - 20
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	149 - 157	129	20 - 28
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	150	132	18
	trans cis		
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$	128 143	112	16 - 31
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	128	114	14
$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	110	108	2
$\text{n.C}_3\text{H}_7 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	151	118	33
 - $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	225 - 231	213	12 - 18

TABEAU 5 - Incréments de rétention mesurés et calculés selon Kovats pour les éthoxy-2 diènes.

il faudrait donc ajouter aux valeurs de Kovats :

40 dans le cas des éthoxy-1 diènes
et 20 dans le cas des éthoxy-2 diènes

Ces résultats indiquent que les molécules dans lesquelles le groupement éthoxylé est porté par le carbone 1 d'une chaîne butadiénique conjuguée sont plus conjuguées, et par conséquent plus polaires que lorsque le groupe $\text{O C}_2\text{H}_5$ se trouve sur le carbone 2.

Une vérification peut être apportée par la comparaison des incréments de rétention des éthoxy-1 et éthoxy-2 pour des composés possédant une même longueur de chaîne.

longueur de chaîne		C 4	C 5	C 6	C 7
éthoxy - 1	I_p moyen	900	1 010	1 100	1 165
	I_a moyen	700	820	920	1 000
	ΔI	200	190	180	165
éthoxy - 2	I_p moyen	830	945	1 005	1 125
	I_a moyen	670	790	875	980
	ΔI	160	150	130	145

Tableau n° 6 - Valeurs moyennes des incréments de rétention.

Lorsque le terme de volatilité I_a est ôté, l'incrément de rétention mesure la polarité du soluté. ΔI mesuré pour les éthoxy-1 étant supérieur à celui des éthoxy-2, une diminution de la conjugaison dans ces derniers est ainsi mise en évidence.

On peut donc admettre sur cette base que la polarité de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$ est supérieure à celle de $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$ cis et trans.

Pour le premier composé, ΔI (mesuré) = $I_p - I_a = 173$

et $\mathcal{S}\Delta I = \Delta I$ (mesuré) - ΔI (calculé) = 39

tandis que pour le deuxième diène, on trouve ΔI (cis-trans) = 149 et 157

et $\mathcal{S}\Delta I$ (cis-trans) = 20 et 28.

Ces considérations pourront être précieuses pour expliquer le comportement chimique de ces éthers de diénol.

b) isomérisie géométrique

L'isomérisie géométrique des composés éthyléniques, principalement les carbures mono-éthyléniques, a été étudiée par différents auteurs. Il a été montré que, dans de tels composés, les isomères trans ont une élution plus rapide que les isomères cis sur des phases stationnaires polaires comme le nitrate d'argent-glycol (14), le diméthyl sulfolane (15) ou apolaire (Apiezon L) (16). Cependant, Hively (17) a montré que le rapport des temps de rétention des isomères cis par rapport aux isomères trans est tantôt supérieur à 1, [c'est-à-dire élution plus rapide du trans], tantôt inférieur à 1 [c'est-à-dire élution plus rapide du cis] selon les carbures éthyléniques considérés.

Dans les composés diéniques, l'élution des isomères trans reste plus rapide que celle des isomères cis sur nitrate d'argent-glycol (18); ainsi l'hexadiène -2,4 se présente sous forme de 2 pics, le premier correspondant au composé trans-trans et le second à l'isomère cis-trans.

La comparaison des indices de rétention des éthoxy-1 diènes-1,3 possédant une seule possibilité d'isomérisie cis-trans sur la double liaison 1,2 fait apparaître que les isomères de configuration cis sortent les premiers sur les colonnes utilisées. La différence des indices I_a a comme valeur moyenne

$$I_p \text{ trans} - I_p \text{ cis} \approx 35 \text{ sur colonne polaire}$$

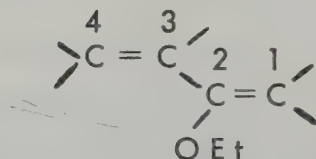
$$I_a \text{ trans} - I_a \text{ cis} \approx 30 \text{ sur colonne apolaire}$$

Lorsque le diène est susceptible d'exister sous 4 formes isomères, il est difficile de trouver un comportement général du fait de l'interaction des substituants entre eux. Toutefois, il semble que les isomères *cis* sur la double liaison 3, 4 ont un indice de rétention plus faible que les isomères *trans*. Cette différence peut varier d'ailleurs de 0 à 20 sur une colonne SE 30. D'autre part, l'influence de la géométrie de la double liaison 1, 2 portant le groupe éthoxylé est plus importante que celle de la liaison 3, 4. C'est ainsi que nous avons attribué les valeurs suivantes aux incréments structuraux de l'isomérisation géométrique (référence : I du *cis* 1,2 = 0)

<i>cis</i> 1,2 = 0	<i>cis</i> 3,4 = 10
<i>trans</i> 1,2 = 30	<i>trans</i> 3,4 = 25.

Ces règles s'appliquent dans un certain nombre de cas, mais semblent insuffisantes pour une détermination structurale rigoureuse.

Les éthoxy - 2 diènes - 1,3 de formule générale peuvent présenter deux possibilités d'isomérisation sur la double liaison 1,2 et sur la liaison 3,4 si les



substituants des carbones 1 et 4 sont différents. Il semble que les facteurs stériques aient une importance prépondérante sur l'ordre d'élution des différents isomères surtout en ce qui concerne la double liaison 1, 2. L'exemple le plus simple (un CH_3 en position 1) fait apparaître une élution plus rapide pour l'isomère *transoïde* (H et OEt). On peut supposer que le CH_3 en *cis* du groupe éthoxylé est masqué par celui-ci ; il s'ensuit une diminution de l'encombrement de la molécule par rapport à l'isomère *cisoïde* (H et OEt) et une élution plus rapide. Par contre, l'introduction d'un CH_3 sur le carbone 3 inverse l'ordre d'élution des isomères.

4 3

Dans les structures 3,4 du type $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}$, on constate que les isomères *cis* sont élués plus rapidement que les isomères *trans* : ce résultat est à rapprocher de ce que l'on observe dans les éthoxy - 1 diènes - 1,3.

c) Séparation préparative des stéréoisomères

Bien que la considération des indices de rétention offre des perspectives intéressantes pour l'identification structurale, la détermination rigoureuse de la structure des stéréoisomères a dû être réalisée au moyen de la R.M.N. Il était donc nécessaire de disposer de quantités appréciables (0,5 ml) de chaque échantillon.

La chromatographie en phase vapeur nous a été indispensable pour séparer les différents isomères présents dans le mélange. En effet, la différence d'indice de rétention sur une colonne apolaire entre 2 isomères (SE 30 ou Apiezon) est de l'ordre de 30 ou 40 dans les cas les plus favorables mais peut-être très faible et même nulle comme pour l'éthoxy-2 pentadiène -1,3 où les 2 isomères ne sont pas séparés sur colonne SE 30. En appliquant la règle de Kovats selon laquelle la différence d'indice de 2 isomères sur colonne apolaire est liée aux points d'ébullition (11) $\Delta I \approx 5 \Delta t_{Eb}$, on s'aperçoit combien la séparation des différents isomères par distillation serait difficile. Elle devient quasi impossible lorsque le mélange contient 6 ou 8 isomères de transposition.

Nous avons donc utilisé la chromatographie en phase vapeur selon la technique de Brame (19) pour la séparation semi-préparative des isomères en employant soit une colonne de Carbowax 4000 à 12 %, (pour des quantités assez faibles ~ 0,5 ml), soit, pour la séparation de quantités plus importantes de produit, une colonne XF 1150 nitrile ($L=5\text{ m} - \phi_i=8\text{ mm}$). Il faut signaler que cette technique a été employée pour la séparation d'isomères cis-trans d'alcoxy-1 butadiènes-1,3 en vue de leur isomérisation (20)(21)

Après avoir déterminé la configuration des stéréoisomères par R M N, les identifications de routine des différents isomères ont été effectuées au moyen de la C.P.V.

La chromatographie en phase vapeur a été utilisée d'un point de vue analytique en utilisant les indices de rétention pour individualiser les différents isomères des éthoxy - diènes. Cette étude analytique a permis de mettre en évidence une élution plus rapide pour les isomères de configuration *cis* et une diminution de la conjugaison dans les diènes portant le groupe éthoxy sur le carbone 2 par rapport aux éthoxy - 1 diènes.

L'utilisation préparative de la chromatographie en phase vapeur a été indispensable pour séparer les isomères diéniques en vue d'une étude par résonance magnétique nucléaire et absorption ultra-violette.

2.2. - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

L'étude par résonance magnétique nucléaire a été entreprise afin de déterminer la configuration des différents stéréoisomères des éthoxy - diènes.

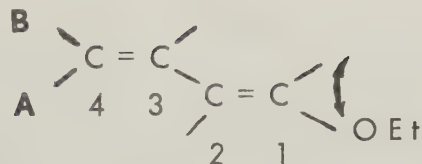
Les éthoxy - diènes sont définis en fonction de la position du groupement OEt sur le carbone 1 (éthoxy-1) ou le carbone 2 (éthoxy - 2) de la chaîne butadiénique.

Le problème de la configuration des doubles liaisons $C=C$ et des conformations *S cis* - *S trans* autour de la liaison centrale $C-C$ et de la liaison $=C-O-$ a été abordé par RMN.

L'identification des isomères géométriques a pu être réalisée par la considération des couplages J (3J en particulier) et des déplacements chimiques des différents protons*.

* Nous exposerons ici les principaux résultats d'un travail réalisé en collaboration avec J.P. Dorie (Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques).

2.2.1. Ethoxy - 1 diènes - 1,3



A) Systèmes $-\text{CH}=\text{CH}-$ On sait que $^3J_{\text{cis}} < ^3J_{\text{trans}}$. (99)
et en série éthoxydiénique nous avons déjà vérifié cette relation (21).

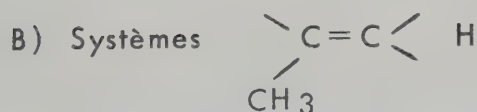
$$J_{1-2} \text{ cis} = 6 - 7 \text{ Hz.}$$

$$J_{3-4} \text{ cis} = 10 - 11 \text{ Hz.}$$

$$J_{1-2} \text{ trans} = 12,0 - 13,0 \text{ Hz.}$$

$$J_{3-4} \text{ trans} = 15 - 17,5 \text{ Hz.}$$

La présence du groupe OC_2H_5 en α de la liaison 1,2 diminue fortement la valeur des constantes de couplage $J_{1-2} \text{ cis}$ et trans . Ce comportement est normal puisqu'il a déjà été montré (22) que les constantes J varient avec l'électronégativité des substituants. C'est ainsi que $J_{12} \text{ cis}$ et $J_{12} \text{ trans}$ se situent sur la droite $J_{\text{trans}} = f(J_{\text{cis}})$ dans une zone correspondant à une électronégativité voisine de OC_2H_5 et Cl tandis que les points $J_{3-4} (\text{cis}) = f [J_{3-4} (\text{trans})]$ se placent dans la région des électronégativités de C_6H_6 et $>\text{C}=\text{C}<$. (Fig. 1).



Dans ce cas, il ne semble pas y avoir de relations simples entre $J_{\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ et la structure. Si l'on considère $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OEt}$, par exemple, les couplages $J_{1-2} \text{ trans}$ et $J_{1-2} \text{ cis}$ sont à peu près du même ordre de grandeur (1,3 et 1,4 Hz respectivement).

Dans les structures , les couplages varient de 0,9 à 1,4 Hz sans relation apparente avec la structure.

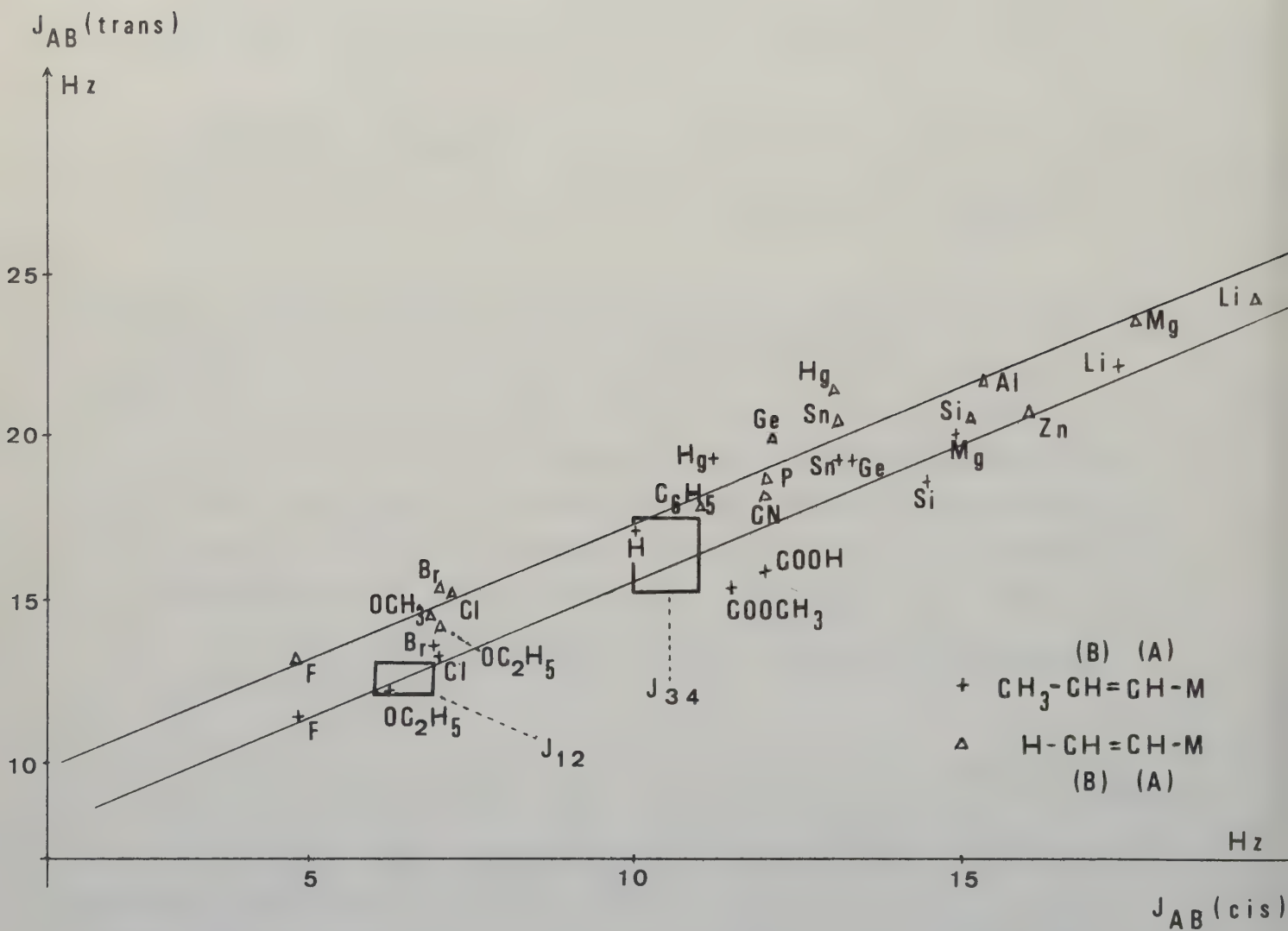


Fig.1. — Influence de la substitution sur les couplages $J_{AB \text{ cis}}$ et $J_{AB \text{ trans}}$.

Newsoroff relie les $J_{\text{cisoïde}}$ et $J_{\text{transoïde}}$ à l'angle θ formé par le plan de la double liaison et le plan $= \text{C} - \text{C} \text{ } \text{H}$ (23). Les couplages 4J sont négatifs et varient en fonction de θ comme l'indique la figure 2.

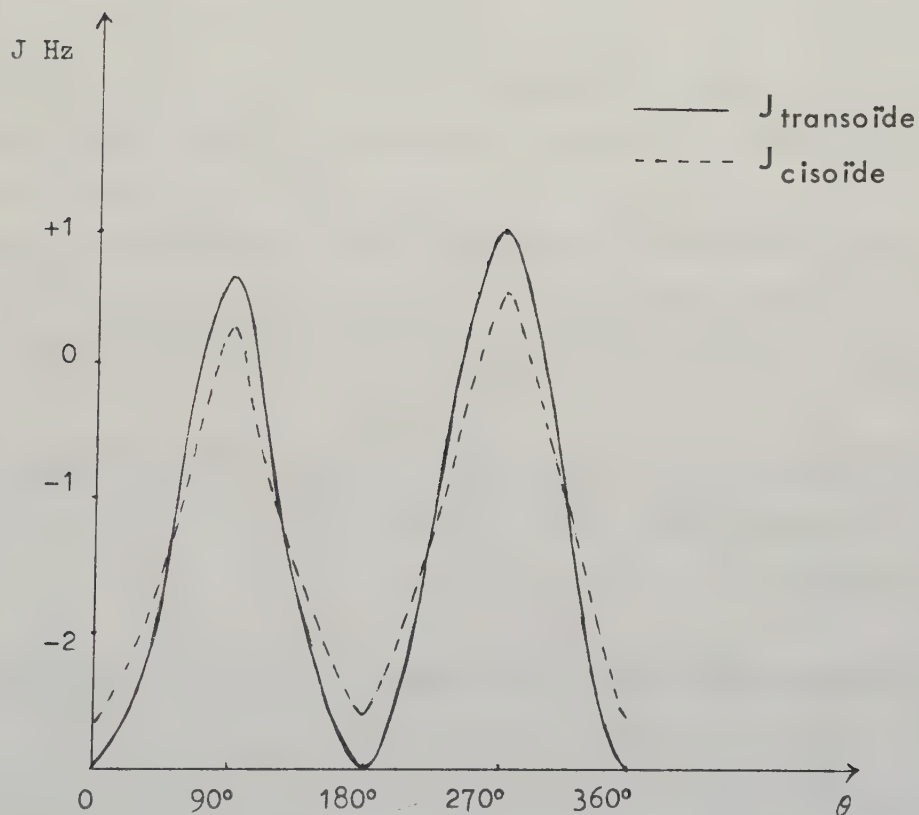


Fig.2. - Variations du couplage allylique en fonction de l'angle θ (23).

Pour les éthoxy-1 diènes possédant un groupement $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} - \\ \diagup \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$, on trouve un couplage $J_{\text{cisoide}} = 1,2 - 1,4 \text{ Hz}$ et $J_{\text{transoide}} = 0,6 - 0,8 \text{ Hz}$. Ce résultat est à rapprocher de ce que l'on observe dans les éthoxy-2 diènes.

Les structures $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{H}$ peuvent être déterminées par comparaison des déplacements chimiques avec ceux de composés de structures connues. Bien que ce genre d'interprétation soit souvent ambigu, l'ensemble des résultats reste cohérent et se trouve confirmé par d'autres méthodes.

a) Les protons en α de l'oxygène (H_1) sont déplacés vers les champs faibles (6 à 6,5 ppm) dans les formes trans 1,2 par rapport aux formes cis 1,2 (5,7 - 5,9 ppm). Ce résultat permet l'identification des diènes méthylés en 2.

b) De même, les protons 2 des composés trans sont déplacés vers les champs faibles $\delta_2 = 5,4$ à 5,8 ppm ($\delta_2 = 4,6 - 5,0$ ppm dans les dérivés cis).

c) La géométrie de la double liaison 1,2 a une influence très nette sur δ_{H_3} cis et trans. En effet, on observe

$$\begin{aligned} \delta_3 &= 6,6 - 6,8 \text{ ppm. dans les formes cis - 1,2} \\ \delta_3 &= 5,9 - 6,4 \text{ ppm. dans les formes trans - 1,2} \end{aligned}$$

	δ_1 ppm		δ_2 ppm		δ_3 ppm		δ_{4A} ppm		δ_{4B} ppm	
	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans
4 3 2 1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	5,84	6,45	4,95	5,42	6,57	6,12	4,91	4,88	4,79	4,70
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	5,82	6,44	4,73	5,55	-	-	4,85	4,68	4,65	4,60
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OEt}$	5,88	6,08	-	-	6,85	6,13	4,93	4,87	4,87	4,70
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OEt}$	5,85	6,24	-	-	-	-	5,03	4,78	4,97	4,67
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	5,83	6,52	4,73	5,45	-	-	4,93	4,69	4,62	4,62
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OEt}$	-	6,22	-	-	-	-	-	4,77	-	4,67
$(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	5,72	6,33	4,88	5,86	-	-	-	-	-	-
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{n.C}_3\text{H}_7)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	-	6,41	-	5,37	-	-	-	4,65	-	4,55
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{i.C}_3\text{H}_7)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	5,89	6,50	4,73	5,33	-	-	-	4,64	-	4,58
$(\text{CH}_3)_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	5,76	-	5,00	-	6,03	-	-	-	-	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OEt}$	-	-	-	5,16	-	6,31	-	4,82	-	4,67
4 3 2 1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3$	-	6,57	-	5,48	-	6,20	-	4,93	-	4,75
4 3 2 1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	5,87	6,34	4,94	5,46	6,58	6,12	4,91	4,84	4,77	4,67

TABLEAU 7 - Déplacements chimiques des protons dans les alcoxy-1 diènes-1,3.

	δ_2 (ppm)	δ_3 (ppm)
$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	5,16	6,31
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	5,18	6,43
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	5,20	6,38
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5,08	5,98
$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5,12	6,00
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,75	/

Tableau n° 8 — Déplacements chimiques δ_2 et δ_3 des alcoyl-1 éthoxy-1 diènes-1,3.

Les déplacements chimiques des protons 2 et 3 nous ont permis d'élucider

les structures du type
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{OEt} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$$
 . Pour ces composés,

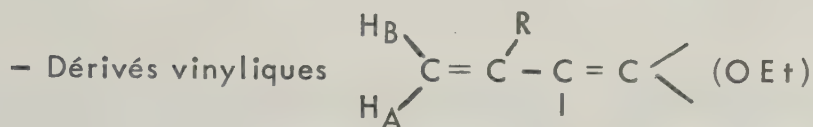
nous trouvons $\delta_2 = 5,1 - 5,2$ ppm.

$\delta_3 = 6,0 - 6,40$ ppm.

Il semble donc que ces composés existent sous une forme trans-1,2 (H et R).

Cependant, la considération de δ_2 pour $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OEt} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ($\delta_2 = 4,75$) indiquerait un isomère cis-1,2 (H et CH_3)

d) Pour les protons H_4 il y a lieu de distinguer deux types de structures :

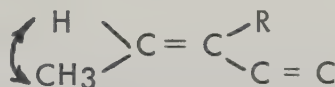


Lorsque $R = H$, les couplages permettent d'identifier H_A et H_B . On constate que le proton H_A est situé vers les champs faibles par rapport au proton H_B quelle que soit la géométrie du reste de la molécule. Nous avons généralisé cette constatation aux cas $R = CH_3$, C_2H_5 , nC_3H_7 , $iso C_3H_7$. Par ailleurs, les structures cis 1,2 déplacent l'ensemble des δ_{4A} et δ_{4B} vers les champs faibles par rapport aux isomères trans.

$$\text{cis} - 1,2 \implies \delta_{4A}, \delta_{4B} = 4,7 - 5,0 \text{ ppm.}$$

$$\text{trans} - 1,2 \implies \delta_{4B}, \delta_{4A} = 4,5 - 4,8 \text{ ppm.}$$

- Dérivés propényliques



On applique la relation $\delta_{4H}(\text{trans H et R}) > \delta_{4H}(\text{cis H et R})$

		δ_{4H} ppm	J_{12} Hz
$CH_3 - CH = \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} - CH = CH - OEt$	cis 3-4 - trans 1-2	5,05	13
	trans 3-4 - trans 1-2	5,22	12,8
$CH_3 - CH = \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH - OEt$	cis 3-4 cis - 1,2	5,17	
	trans 3-4 cis - 1,2	5,34	
	cis 3-4 trans - 1,2	5,32	
	trans 3-4 trans - 1,2	5,43	
$\begin{array}{cccc} & 4 & 3 & 2 & 1 \\ C_2H_5 - CH = C - CH = CH - OEt \\ & & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$	cis 3-4 cis - 1,2	/	7,2
	trans 3-4 cis - 1,2	5,26	7,2
	cis 3-4 trans - 1,2	4,95	12,5
	trans 3-4 trans - 1,2	5,10	12,8

Tableau n° 9 - Déplacements chimiques et couplages dans les éthoxy - 1 diènes propényliques .

pour la détermination de la liaison 3,4 [La géométrie de la liaison 1,2 étant déterminée grâce à 3J dans les exemples 1 et 3 ou avec δ_1 dans l'exemple 2

(Tableau 9)]. Nous avons pu ainsi identifier les 4 isomères géométriques présentés par ce type de diènes.

De ces considérations, il apparaît que la géométrie de la double liaison 1,2 est déterminée sans ambiguïté par des mesures de couplages ou de déplacements chimiques ; il en est de même de la liaison 3,4 lorsque celle-ci est substituée par des groupements alcoyl variés. Nous avons rassemblé dans le tableau 10 les différents critères d'identification de la liaison 3,4.

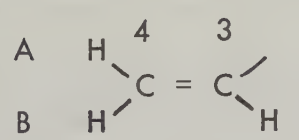
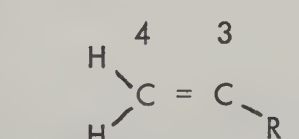
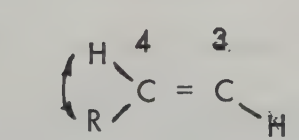
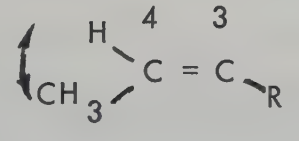
substituants	Identification
A  B   	Couplages $J_{3-4A} > J_{3-4B}$ $^4J_{\text{trans}} < ^4J_{\text{cis}} \quad \delta_{4\text{trans}} > \delta_{4\text{cis}}$ $0,6 - 0,8 \quad 1,2 - 1,4$ Couplages J_{3-4A} et J_{3-4B} $\mathcal{J}_4^{\text{trans}}(\text{H et R}) > \mathcal{J}_4^{\text{cis}}(\text{H et R})$ $5,0 - 5,3$

Tableau n° 10 - Identification de la géométrie de la double liaison 3,4 dans les éthoxy-1, diènes.

c) Conformation autour de la liaison $C_2 - C_3$

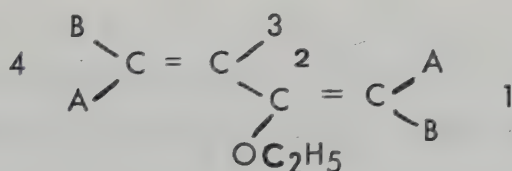
La valeur du couplage $^3J_{2-3}$ milite en faveur d'une conformation diénique S trans $J_{2-3} = 10 - 11 \text{ Hz}$.

éthoxy - 1 diènes 1,3	J_{23} (Hz)	
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{OEt}$	10,3 cis	10,3 trans
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{OEt}$	/	10,3 trans
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{OEt}$	/	10,5 trans
$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{OEt}$	11,2 cis	/
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{OEt}$	10,0 trans - 1,2 cis 3,4 10,6 cis - 1,2 trans 3,4	
$\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{OEt}$	10 R = C_2H_5 10,4 R = C_3H_7	

Tableau n° 11 — Constantes de couplage J_{2-3} d'éthoxy-1 diènes-1,3

De légères modifications conformationnelles sont sans doute responsables des écarts observés.

2.2.2. Détermination des structures des éthoxy-2 diènes.



A) Identification des protons 4A et 4B —

a) Structures $\text{CH}_2 = \text{CH} -$: Les couplages $^3J_{\text{trans}}$ et $^3J_{\text{cis}}$ permettent une identification sans ambiguïté $J_{\text{trans}} \approx 17 \text{ Hz}$ et $J_{\text{cis}} = 10,2 - 10,6 \text{ Hz}$. On constate alors que le proton A (en trans par rapport à 3) se trouve vers les champs faibles comparé à 4B. $\delta_{4A} = 5,24 - 5,50 \text{ ppm} > \delta_{4B} = 4,9 - 5,03 \text{ ppm}$. Une constatation analogue dans les éthoxy-1 diènes a déjà été rencontrée.

	δ_3	δ_{4A}	δ_{4B}	J_{3-4A}	J_{3-4B}
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$ cis-3,4 trans-3,4	5,63 5,74	1,89 5,99	5,47 1,73	-1,2 15,1	11,9 -1,0
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$ cis-3,4 trans-1,2 cis-3,4 cis-1,2 trans-3,4 cis-1,2	5,48 5,82 6,0	1,83 1,96 6,23	5,28 5,56 1,93	-1 -1 16	12 12 -1
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$ cis-3,4 trans-1,2 trans-3,4 cis-1,2	5,7 6,02	$\approx 1,77$ 5,96	5,75 $\approx 1,77$	-1,1 15,5	12 -1,65
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ cis trans	5,316 5,59	1,70 5,80	5,15 1,70	-1,2 15,5	11,9 -1,65

Tableau n° 13 - Déplacements chimiques et couplages des éthoxy-2 diènes propyléniques. (δ en ppm. - J en Hz.)

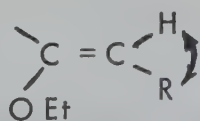
De même, le CH_3 dans les structures trans (H et H) est souvent déplacé vers les champs forts $\delta_{\text{CH}_3 4B} \ll \delta_{\text{CH}_3 4A}$

L'identification du 3ème isomère (trans 3,4 cis-1,2) de $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$

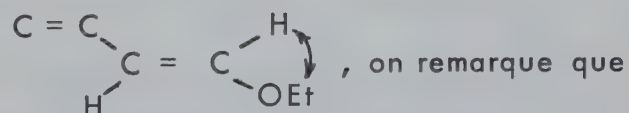
ne pouvant se faire en considérant δ_{H_1} , la constatation ci-dessus nous a permis de déterminer la géométrie de la liaison 1,2 à partir de celle des deux premiers isomères (cis-trans et cis-cis).

B) Identification des protons 1 A et 1 B

Cette identification est importante car elle conditionne les déterminations de structures du type



Dans les éthoxy-1 diènes - 1,3



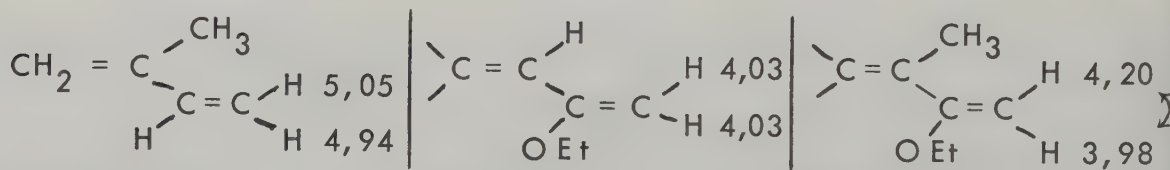
, on remarque que

les protons en trans du OEt sont déplacés vers les champs forts (4,7 - 5,0 ppm) par rapport à ceux en cis (5,5 - 5,8 ppm). Ce résultat se retrouve également dans les éthers vinyliques (24).

Cependant, l'effet du OEt sur les protons 1A et 1B ne semble pas aussi important dans les éthoxy-2 diènes. Ainsi pour l'éthoxy-2 butadiène, on a $\delta_{1A} = \delta_{1B} = 4,03$ ppm et pour l'éthoxy-2 pentadiène - 1,3 trans $\delta_{1A} = \delta_{1B} = 3,87$ ppm. Ces résultats sont à rapprocher des valeurs mesurées pour le méthoxy-2 butadiène - 1,3 (25)

$$\delta_{1A} = 4,05 \text{ ppm} \quad \delta_{1B} = 4,08 \text{ ppm}$$

Par contre, la présence d'un substituant en 3 contribue fortement à différencier les protons 1A et 1B (26).

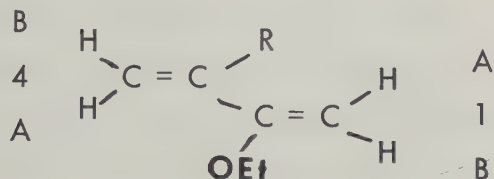


	δ_{1A}	δ_{1B}	J_{1A-4A}	J_{1A-4B}	J_{1B-4A}	J_{1B-4B}
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$	4,03	4,03	0,45	0,7-0,8	0,45	1,25
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$	4,20	3,98	0,7	0,7	/	1,4
$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$	4,22	4,00	0,4	0,5-0,6	/	1,2
$\text{CH}_2 = \text{CH} = \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{array}$	4,96	$\text{CH}_3 = 1,68$	0,65	0,6	/	$J_{\text{CH}_3-\text{H}} = 0,6$
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$	$\text{CH}_3 = 1,68$	4,58	$J_{\text{CH}_3-\text{H}} = 0,35$	$J_{\text{CH}_3} \approx 0,5$	0,7	1,5

Tableau n° 14 - Déplacements chimiques et couplages des protons 1A et 1B dans les éthoxy-2 diènes. (δ en ppm.- J en Hz.)

Il semblerait donc que l'introduction d'un substituant en 3 entraîne $\mathcal{J}_{1A} > \mathcal{J}_{1B}$.

Pour l'identification des protons 1A et 1B, il est cependant préférable de considérer les couplages à longue distance (Tableau 14)



En effet, dans ces composés, on remarque que le proton 1B est couplé à travers 5 liaisons aux protons 4A et 4B avec des couplages de $\mathcal{J}_{1B-4B} = 1,2 - 1,5 \text{ Hz}$ et $\mathcal{J}_{1B-4A} = 0,45 - 0,7 \text{ Hz}$.

Dans ce cas, le proton 1B se trouve vers les champs forts.

Le proton 1A est lui aussi couplé à longue distance avec 4. Les couplages sont plus faibles : $\mathcal{J}_{1A-4A} = 0,4 - 0,7 \text{ Hz}$ $\mathcal{J}_{1A-4B} = 0,7 \text{ Hz}$

Le plus important des couplages 5J est donc $\mathcal{J}_{1B-4B}$ qui correspond au parcours en "zig-zag". Ce résultat est en accord avec les valeurs mesurées pour le butadiène dans lequel le couplage 1B-4B est environ le double des couplages 1A-4B et 1A-4A. Dans le butadiène, l'importance de la valeur mesurée ($J = 1,30 \text{ Hz}$) s'explique par la planéité de la molécule (27). Il semble donc que, dans les cas envisagés ci-dessus, on ait affaire également à des molécules planes de conformation S trans.

$\mathcal{J}_{1B-4B}$ permet donc d'identifier 1B en cis du OEt comme le proton situé vers les champs forts par rapport à 1A en trans du OEt. Ce résultat est l'inverse de ce que l'on pouvait attendre de la comparaison des éthoxy-2 diènes avec les éthoxy-1 diènes. Il est vrai que les effets électroniques, la polarité (cf. II-1) et la conformation peuvent être différents pour ces deux séries de composés.

C) Influence d'un radical R porté par le carbone 1 sur δ_{1A} et δ_{1B}

	R = H		R = CH ₃	
	δ_{1A} ppm	δ_{1B} ppm	δ_{1A} ppm	δ_{1B} ppm
$ \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OEt} \end{array} $	4,03	4,03	4,96	4,58
$ \begin{array}{cccc} & & & 1 \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{R} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OEt} \end{array} $	4,20	3,98	5,10	4,48
$ \begin{array}{cccc} & & & 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OEt} \end{array} $	4,02	3,93	4,75	4,52
$ \begin{array}{cccc} & & & 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} = \text{CH} - \text{R} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OEt} \end{array} $	3,87	3,87	/	4,66

Tableau n° 15 — Déplacement chimique δ_{1A} et δ_{1B} des éthoxy-2 diènes 1,3.

L'introduction d'un groupe méthyle sur le carbone 1 déplace les δ_{1A} et δ_{1B} vers les champs faibles. Le proton 1A (en trans du OEt) subit le plus grand déplacement.

$$\Delta \delta_{1A} = 0,7 - 0,9 \text{ ppm} \text{ et } \Delta \delta_{1B} = 0,5 - 0,6 \text{ ppm.}$$

L'emploi de la R.M.N. pour la détermination des structures des isomères géométriques cis-trans d'éthoxy-diènes nous a donné des résultats satisfaisants. La considération des couplages vinyliques -CH=CH permet une identification sans ambiguïté. Le problème des couplages allyliques CH₃-C=C-H n'est pas simple mais la géométrie de la double liaison a pu être déterminée au moyen des déplacements chimiques.

Une étude plus générale de la structure des éthoxy-diènes par R.M.N. en relation avec des calculs théoriques de charges électroniques sera présentée dans la thèse de J.P. Dorie.

2.3. — ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET

Si les isomères cis-trans de type $\text{CH}=\text{CH}$ sont aisément identifiés par R.M.N., il n'en est pas de même des composés comportant des motifs $\text{-}\underset{\text{CH}}{\text{C}}=\text{CH}-$; en outre, la détermination de la conformation autour de la liaison centrale est difficile dans ce cas ; nous avons donc entrepris parallèlement aux études chromatographiques et R.M.N., l'examen des spectres d'absorption dans l'ultraviolet des stéréoisomères diéniques. Ces différents paramètres seront discutés, dans une étude plus générale, en relation avec les charges et les indices théoriques de liaison par J.P. Dorie.

De nombreuses recherches par absorption ultraviolette ont été consacrées aux mélanges de stéréoisomères diéniques ; mais on trouve peu de résultats relatifs à des composés configurationnellement purs (28). Dans le cas des éthoxy-diènes, seuls des mélanges d'isomères ont été étudiés (29).

Nous avons séparé les stéréoisomères par chromatographie en phase vapeur. Les mesures d'absorption ont ainsi été réalisées sur des composés purs à 98 % minimum ; nous avons enregistré le spectre R.M.N. de chaque échantillon pour vérifier qu'aucune transposition ou isomérisation parasite ne s'était produite pendant la séparation.

	Trans		cis	
	$\lambda_M.(\text{nm})$ $\pm 0,25$	$\epsilon_M.10^4 \pm 4\%$ $\text{l. mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\lambda_M.(\text{nm})$ $\pm 0,25$	$\epsilon_M.10^4 \pm 4\%$ $\text{l. mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	235,50	2,20	244,50	2,70
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	240,00	1,85	244,00	1,55
$(\text{CH}_3)_2-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	246,75	1,85	243,75	1,35
	trans (CH_3 et OEt)		cis (CH_3 et OEt)	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	230,00	1,30	245,50	0,87

Tableau n° 16 — Longueurs d'onde d'absorption maximum λ_M et coefficients d'extinction moléculaire ϵ_M d'éthoxy-diènes en solution dans l'éthanol

a) Influence de la géométrie cis-trans

En l'absence de substitutions importantes, l'isomère cis absorbe vers les longueurs d'onde élevées par rapport à l'isomère trans. On ne constate pas d'écart systématique entre l'intensité d'absorption des diènes cis et trans. Nous tentons de justifier théoriquement ces phénomènes par une étude de l'influence de l'orientation des paires libres de l'oxygène dans les deux configurations (30).

b) Effets stériques ; conformation des éthoxy-diènes.

Les éthoxy-1 diènes non substitués de configurations 1-2 trans et cis ainsi que le composé méthylé en 1 possèdent la conformation S-trans.(cf.II-2). Cette conformation correspond à une absorption élevée.

Pour une géométrie trans la substitution méthylée fait croître régulièrement la longueur d'onde ; il est donc probable que la conformation n'est pas modifiée de façon importante dans la série étudiée ; cependant, on note une légère diminution de ϵ pour un CH_3 en 3.

En série 1-2 cis, la conformation S-trans de l'isomère non substitué est caractérisée par une forte absorption. Par contre, la substitution de méthyles en 3 introduit un net abaissement de ϵ . Ce phénomène joint à l'effet hypsochrome des CH_3 est probablement le résultat des interactions stériques. Celles-ci sont susceptibles de modifier les conformations autour de la liaison C-C centrale et de la liaison C-OR ce qui perturbe la conjugaison avec les doublets libres de l'oxygène.

L'étude physico-chimique des éthoxy-diènes nous a permis de préciser l'isomérisie géométrique cis-trans des doubles liaisons conjuguées.

La chromatographie en phase vapeur a permis de séparer les isomères et de procéder à leur identification de routine au moyen des indices de rétention. La R.M.N. a établi définitivement la configuration de la majorité des différents isomères et l'absorption dans l'ultraviolet nous a aidé à résoudre les problèmes restés en suspens.

PARTIE EXPERIMENTALE

I — CHROMATOGRAPHIE en PHASE VAPEUR

a) Les mesures d'indices de rétention ont été réalisées avec un appareil Aérograph 1520 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La séparation semi-préparative des isomères a été effectuée soit avec un appareil Aérograph 1520 avec détecteur à conductibilité thermique, soit avec un Aérograph 705 avec ionisation de flamme.

b) Les analyses des mélanges obtenus ont été réalisées sur des colonnes polaires (Carbowax 1540 et 4000 - Emulphor O) et apolaires (SE 30 - Apiézon L). La phase stationnaire est déposée sur le support (chromosorb P ou W) après lavage de celui-ci à l'eau régale et traitement au diméthyl-dichloro-silane (D.M.D.S.) (31).

Les meilleures séparations sont réalisées sur les colonnes polaires. En particulier, une colonne au Carbowax 4000 à 12 % a permis l'obtention d'isomères purs dans la majorité des cas envisagés : les durées d'analyse restent assez courtes (15 mn. dans les conditions utilisées).

Sur nitrate d'argent propylène glycol, les temps de rétention deviennent très longs sans améliorer la séparation ; de plus, la température supportée par la colonne (75°) limite l'utilisation de cette phase.

Phase stationnaire et %	Support	Longueur	Diamètre extérieur	N plateaux total
chromatographie analytique	S E 30 6 %	3 m.	0,32 cm	3 500
	Apiézon L 6 %	3 m.	0,32 cm	3 000
	Carbowax 1540 6 %	3 m.	0,32 cm	2 500
	E mulphor O 6 %	3 m.	0,32 cm	3 000
	Carbowax 4000 12 %	3 m.	0,64 cm	3 600
chromatographie préparative	S E 30 30 %	1,5 m.	0,64 cm	1 000
	Ag NO ₃ 30 % propylène - glycol	1,5 m.	0,64 cm	1 200
	X F 1150 20 %	5 m.	0,95 cm	

Tableau n° 17 — Colonnes utilisées pour l'analyse et la séparation chromatographiques des éthoxy - diènes.

L'emploi du nitrile XF 1150 à 20 % sur chromosorb W donne une bonne séparation mais augmente assez sensiblement les temps de rétention (30 mn.). Par contre, une phase peu polaire comme l'huile de silicone SE 30 permet dans certains cas (éthoxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3) une séparation rapide et efficace.

c) Pour chacune des colonnes utilisées, nous avons mesuré son efficacité en calculant le nombre de plateaux théoriques suivant la relation :

$$N_b \text{ plateaux} = 5,54 \cdot \left[\frac{d_r}{b^{1/2}} \right]^2$$

d_r étant la distance de rétention du pic considéré et $b^{1/2}$ sa largeur à mi-hauteur. (Tableau 17).

2 — RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les mesures ont été effectuées à 60 MHz, avec un appareil Varian A-60-A. Les déplacements chimiques $\mathcal{J}$ sont exprimés en parties par million par rapport au T.M.S. interne et les couplages J en Hz. Les produits ont été étudiés en solution 0,1-0,2 M dans le CCl_4 à 34° C.

3 — ABSORPTION dans L'ULTRA-VIOLET

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Beckman DK 2 A, linéaire en longueur d'onde et travaillant en densité optique. Toutes les mesures ont été effectuées en solution éthanolique à des concentrations voisines de 10^{-5} mole/l. Le domaine de concentration est choisi de façon à opérer dans la zone de meilleure fidélité et de plus grande précision de densité optique.

La précision sur une valeur d' ε_M peut être estimée à $\pm 4\%$ et trois déterminations au moins donnant des valeurs comprises entre les limites de l'erreur théorique ont été faites. Le résultat publié est la moyenne de ces trois mesures.

■ ■ ■

Des composés inattendus sont mis en évidence dans le mélange brut de préparation des diènes linéaires ou hétérocycliques après séparation chromatographique et identification par R.M.N. La formation de ces composés peut s'expliquer par diverses transpositions :

- en série linéaire et cyclique : transformation isopropényle $\longrightarrow$ propényle ou "rétroramification".
transposition allyle $\longrightarrow$ propényle

- en série linéaire : migration des doubles liaisons pour donner des diènes alcoylés en 1.

L'influence des substituants et des conditions opératoires sur l'allure des différentes transpositions a été étudiée en détail et des essais d'interprétation des mécanismes réactionnels, notamment par marquage isotopique, seront présentés.

3.1. — TRANSPOSITIONS EN SERIE ETHOXY-DIENE LINEAIRE

Différents auteurs ont signalé récemment que, dans les éthers ou thio-éthers contenant des systèmes conjugués à 6 électrons π , des réarrangements moléculaires se produisent, soit lors de la préparation (32) (33), soit lors d'une isomérisation catalysée par les bases (34) (35).

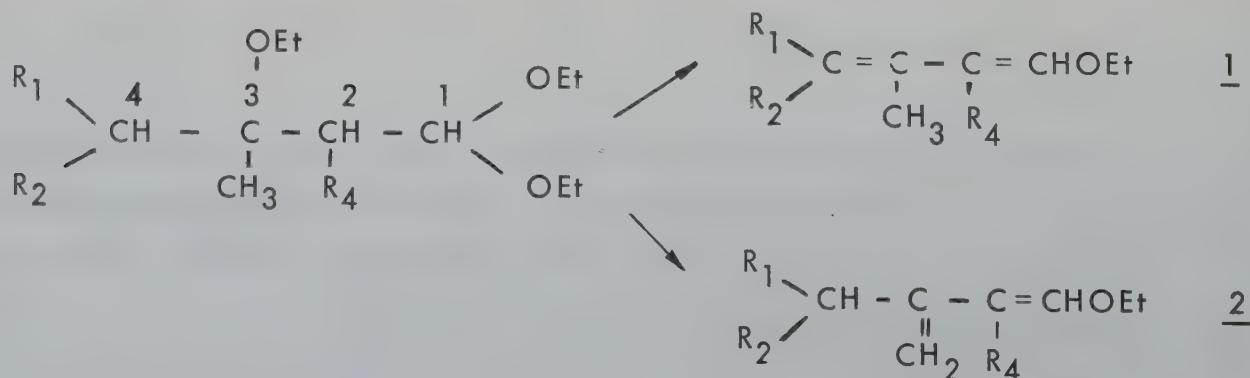
La mise au point de méthodes physico-chimiques analytiques (chromatographie en phase vapeur) et structurales (résonance magnétique nucléaire et absorption ultra-violette) a permis d'identifier les différents composés qui se forment pendant la préparation des éthoxy-diènes.

C'est ainsi que nous envisagerons successivement :

- la formation concurrente de diènes à terminaison vinylique et propénylique à partir d'un même triéthoxyalcane -
- la transposition isopropényle $\rightarrow$ propényle, que nous appellerons par la suite "rétroamification" -
- la prototropie éthoxy-2 diène-1,3 $\rightleftharpoons$ éthoxy-2 diène-2,4 -
- l'interdépendance de ces différentes transpositions.

3.1.1. Formation concurrente de diènes vinyliques et propényliques

En série éthoxy-1 diène-1,3 l'enlèvement d'éthanol à la molécule de triéthoxyalcane peut se faire de deux façons différentes lorsque le radical R_3 est différent de H. Nous avons étudié le cas où $R_3 = CH_3$ en faisant varier R_1 , R_2 et R_4 . Les rendements de pyrolyse concernant l'ensemble des composés 1 et 2 sont indiqués dans chaque cas.



	R ₁	R ₂	R ₄	R ₁	R ₂	R ₄	R ₁	R ₂	R ₄	R ₁	R ₂	R ₄
	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	H
% <u>1</u>	77			80			90			87		
% <u>2</u>	23			20			10			13		
Rdt. %	58			57			50			55		

Tableau 18 — Influence de la substitution sur la formation des diènes 1 et 2

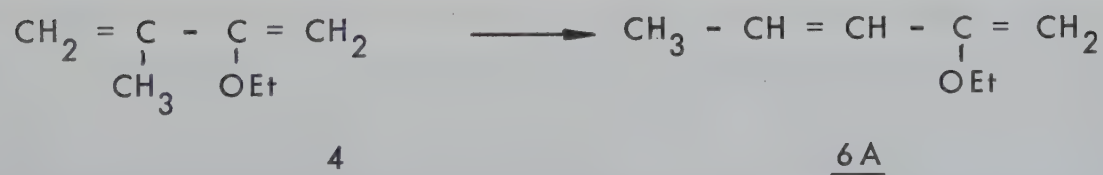
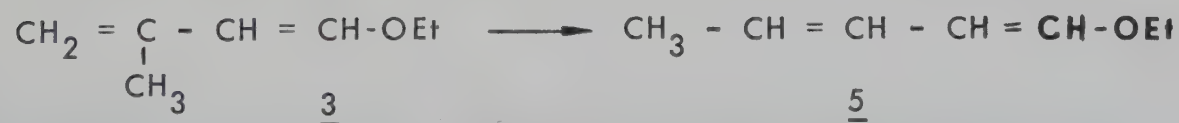
Les pourcentages indiqués concernent l'ensemble des isomères géométriques que l'on peut envisager pour 1 et 2.

Les rendements de pyrolyse semblent peu affectés par la présence de substituants variés.

On peut remarquer que dans tous les cas envisagés, le diène le plus substitué 1 prédomine : les doubles liaisons étant stabilisées par la présence de groupements méthylés.

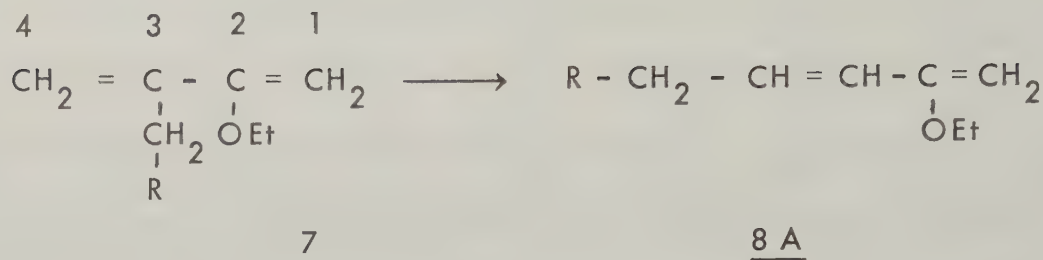
3.1.2. — Rétroramination isopropényle —> propényle

Les éthoxy-diènes présentant une structure isopropénylique terminale 3 ou 4



conduisent à des diènes dont la chaîne carbonée est linéaire 5 et 6A.

Ces résultats sont généralisables aux diènes à terminaison vinylique du type 7

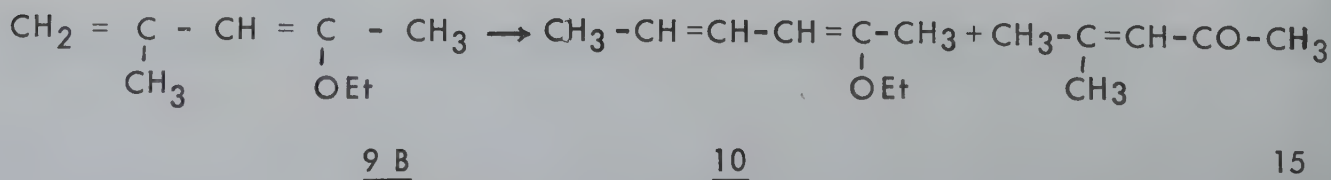


Il faut noter que cette transposition est très sensible à l'influence du milieu et des conditions expérimentales : la basicité du milieu la favorise et l'effet thermique est assez important.

Nous avons rassemblé dans le tableau 19 les résultats relatifs à l'influence des conditions expérimentales et de la structure sur la rétroramification. Nous avons utilisé cinq milieux et trois précurseurs différents :

- 1 - acide paratoluène sulfonique (APTS) + triéthoxycalcane (TEA) à 220°
- 2 - acide paratoluène sulfonique (APTS) + cétyl à 220°
- 3 - potasse glycolique + éthoxy-halogéno alcène (EHA) à 180 ° C
- 4 - tertiobutylate de potassium, tertiobutanol + E.H.A. à 70 °
- 5 - tertiobutylate de potassium, diméthylsulfoxyde + E.H.A. à 70 °
- 6 - tertiobutylate de potassium, H.M.P.T. + E.H.A. à 70 °.

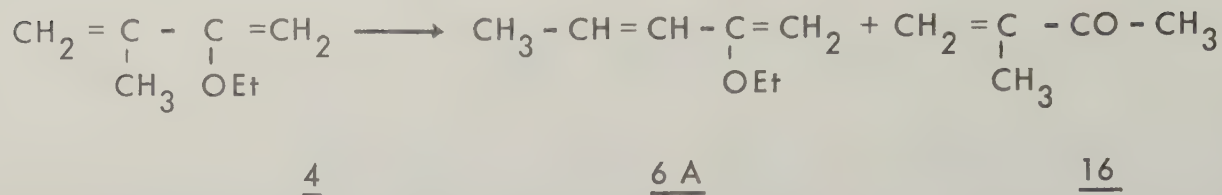
Deux structures particulières ont été étudiées : dans le premier exemple, nous avons envisagé la rétroramification de l'éthoxy-2 méthyl - 4 pentadiène-2,4 9 B (obtenu lui-même par prototropie du méthyl - 4 éthoxy-2 pentadiène - 1,3 9 A (cf. § 3-1-3)).



Rétroaramification Conditions		<u>9 B</u> $\longrightarrow$ <u>10</u>						<u>4</u> $\longrightarrow$ <u>6 A</u>				
		% <u>9 B</u>		% <u>10</u>		% <u>15</u>		% <u>4</u>		% <u>6 A</u>		% <u>16</u>
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a
(1) A.P.T.S + T.E.A.	220°	45	85	11	15	44	0	73	92	7	8	20
(2) A.P.T.S + Cétal	220°	73	92	6	8	21	0	85	94	5	6	10
(3) KOH - Glycol	180°	71		29		0		65		35		0
(4) (CH ₃) ₃ -CO K + HOH	70°	57	73	24	27	19	0	85		15		0
(5) (CH ₃) ₃ -CO K + D.M.S.O.	70°	80		20		0		55		45		0
(6) (CH ₃) ₃ -CO K + H.M.P.T.	70°							80		20		0

Tableau 19 — Influence des conditions expérimentales sur les rétroaramifications.

dans le second cas, nous avons choisi un éthoxy-2 diène-1,3 4



(dans cet exemple, l'éthoxy-2 pentadiène - 1,3 6 A se transpose en éthoxy-2 pentadiène - 2,4 6 B mais les valeurs indiquées dans le tableau représentent la somme des pourcentages de 6 A et 6 B)

La formation de l'oxyde de mésityle 15 et de l'isopropényl méthyl cétone 16 constatée dans les essais effectués à partir de l'éthoxy-2 méthyl-4 penta- diène-2,4 et de l'éthoxy-2 méthyl-3 butadiène - 1,3 peut s'expliquer par une alcoolyse en milieu protonant. Mais un mécanisme radicalaire analogue à celui que l'on invoque pour comprendre le réarrangement thermique des éthers d'énol (98) n'est pas à éliminer. L'hypothèse d'une hydrolyse acci- dentelle peut être exclue par suite des conditions rigoureuses et des contrôles continus ; par ailleurs, les autres types d'éthoxy-diènes ne donnent pas de quantités appréciables d'aldéhyde ou de cétone, dans les mêmes conditions.

Deux séries (a) et (b) de pourcentage sont indiquées dans le tableau 19. Ces valeurs correspondent aux pourcentages expérimentaux normaux (a) et aux pourcentages corrigés en tenant compte du fait que les cétones se sont formés au détriment des diènes (b). Dans ce dernier cas, il y aurait lieu d'envisager deux possibilités : la cétone se forme plus rapidement que ne se produit la rétroramification ou au contraire plus lentement. Comme nous sommes encore dans l'impossibilité de mesurer les vitesses relatives de ces deux réactions, les valeurs de la colonne (b) concernent la moyenne des valeurs cal- culées sur la base des deux hypothèses précédentes.

Ce réarrangement dépend étroitement de la structure des diènes. Nous avons vu dans le tableau 19 l'importance de la nature du système diénique : les

éthoxy-2 diènes-1,3 ne se comportent pas de la même façon que les éthoxy-2 diènes-2,4. La nature de R 7 joue aussi un rôle. Si R = H, nous obtenons 55 % de 4 (ramifié) et 45 % de 6 (linéaire) et si R = C₂H₅ on obtient 74 % de diène ramifié 7 et 26 % seulement de diène linéaire 8, en présence de (CH₃)₃COK - DMSO (cf. tableau 20).

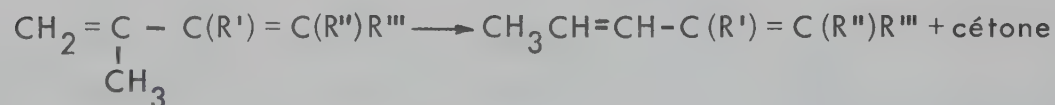
D'autre part, l'influence du type de substitution de la double liaison portant le groupe éthoxy est illustrée dans le tableau 20.

Substitution			Condi- tions	% des diènes et cétones obtenus					
R'	R''	R'''		diène ramifié			diène linéaire		
H	H	OEt	1	<u>3</u>	90 %		<u>5</u>	10 %	
CH ₃	H	OEt	1	<u>11</u>	80 %		<u>12</u>	20 %	
H	CH ₃	OEt	1	(a) <u>9 B</u>	45 %	(b) 85 %	(a) <u>10</u>	11 %	(b) 15 %
			2	(a) <u>9 B</u>	73 %	(b) 92 %	(a) <u>10</u>	6 %	(b) 8 %
OEt	H	H	1	(a) <u>4</u>	73 %	(b) 92 %	(a) <u>6 A</u>	7 %	(b) 8 %
			2	(a) <u>4</u>	85 %	(b) 94 %	(a) <u>6 A</u>	5 %	(b) 6 %

Tableau 20 — Influence du type de substitution de la double liaison éthoxylée sur la rétroramification. Les conditions expérimentales 1 et 2 sont celles qui ont été décrites précédemment (tableau 19) et les pourcentages (a) et (b) sont définis de la même façon que dans le tableau 19.

diène ramifiée

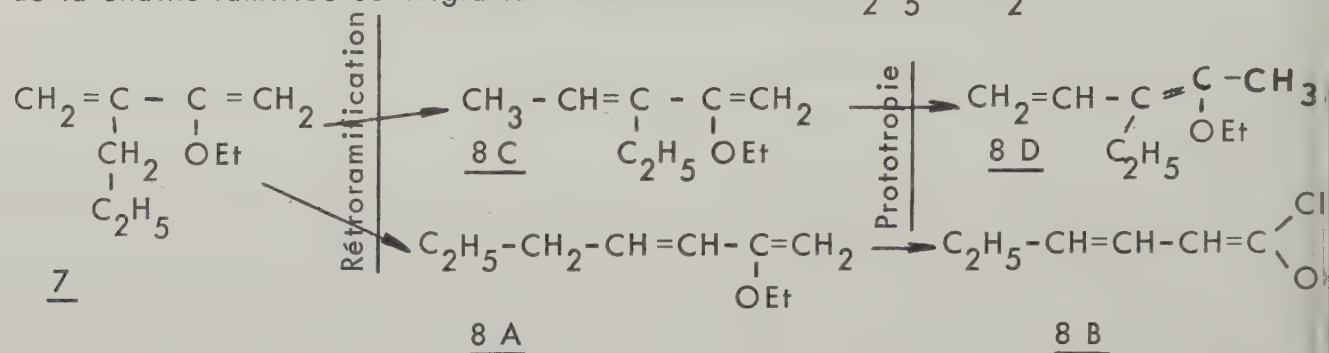
diène linéaire



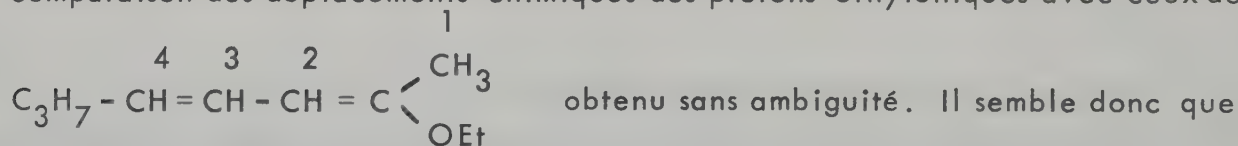
Les diènes de transposition ont été identifiés sans ambiguïté par R.M.N. et l'utilisation ultérieure des indices de rétention a permis d'effectuer les caractérisations de routine. (cf. II).

Mécanisme : Lors de la préparation de $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$, on note la formation du diène linéaire $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{OEt}) = \text{CH}_2$. Si le diène possède un groupe R ramifié, $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$, on peut se demander

si la rétroramification procède avec rétrogradation d'un atome de carbone de la chaîne ramifiée ou migration totale du radical $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_2 -$.



Le produit intermédiaire (8 A ou 8 C) qui se forme par rétroramification est présent en trop faible quantité (4%) pour être identifié avec certitude. Par contre, la concentration du produit final obtenu par prototropie à partir de 8 A ou de 8 C atteint 22% dans le mélange. Son identification a été faite par comparaison des déplacements chimiques des protons éthyléniques avec ceux de



l'on obtienne le produit 8 B par prototropie de 8 A lors de la préparation. Ainsi, la rétroramification se fait avec migration totale de la chaîne ramifiée.

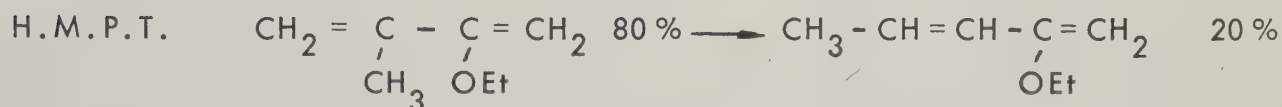
Paramètres RMN de 8 B et de l'éthoxy-2 octadiène - 2, 4

<u>8 B</u>	$\delta_1 = 1,833$	$\delta_2 = 5,083$	$\delta_3 = 5,983$	$\delta_4 = 5,316 \cdot 10^{-6}$
éthoxy-2 octadiène-2, 4	$= 1,850$	$= 5,116$	$= 6,00$	$= 5,30 \cdot 10^{-6}$

Nous avons également préparé un éthoxy - diène, deutérié sur la chaîne latérale



L'emploi de l'H.M.P.T. comme solvant avec le $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ne donne que 10 % de produit de transposition. La mise en évidence de deutérium sur ce faible pourcentage étant difficile, nous avons réalisé, l'enlèvement de Br H en milieu D.M.S.O. dans lequel il pouvait y avoir 45 % de rétroramification.



H.M.P.T.	Diène Deutéié	90 %	$\longrightarrow$	10 %
D.M.S.O.	Diène H	55 %	$\longrightarrow$	45 %
"	Diène Deutéié	72 %	$\longrightarrow$	28 %

Il semble donc que la présence de Deutérium sur le carbone ramifié diminue le pourcentage de rétroramification.

Conditions	Produits obtenus	Deutériation %	R.M.N. effet du deutérium
H.M.P.T. + $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_2\text{D}}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$ 90 % $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2^{\text{trans}}$ 10 % tertio butanol	80 - 85 % <u>Fig. 3</u> non deutérié	$J_{\text{CH}_2-\text{D}} \approx 2,4 \text{ Hz}$ $J_{\text{CH}_2-\text{H}} \approx 1,4 \text{ Hz}$ $J_{\text{CH}_2-\text{H}} \approx 0,8 \text{ Hz}$ effet isotropique $\Delta S \approx 0,015 \cdot 10^{-6}$
D.M.S.O. + $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_2\text{D}}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$ 72 % $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2^{\text{trans}}$ 14 % $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \underset{\text{OEt}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_3$ 14 % tertibutanol	$\approx 80 \%$ $\approx 50 \% - 60 \%$ non visible non deutérié <u>Fig. 4</u>	

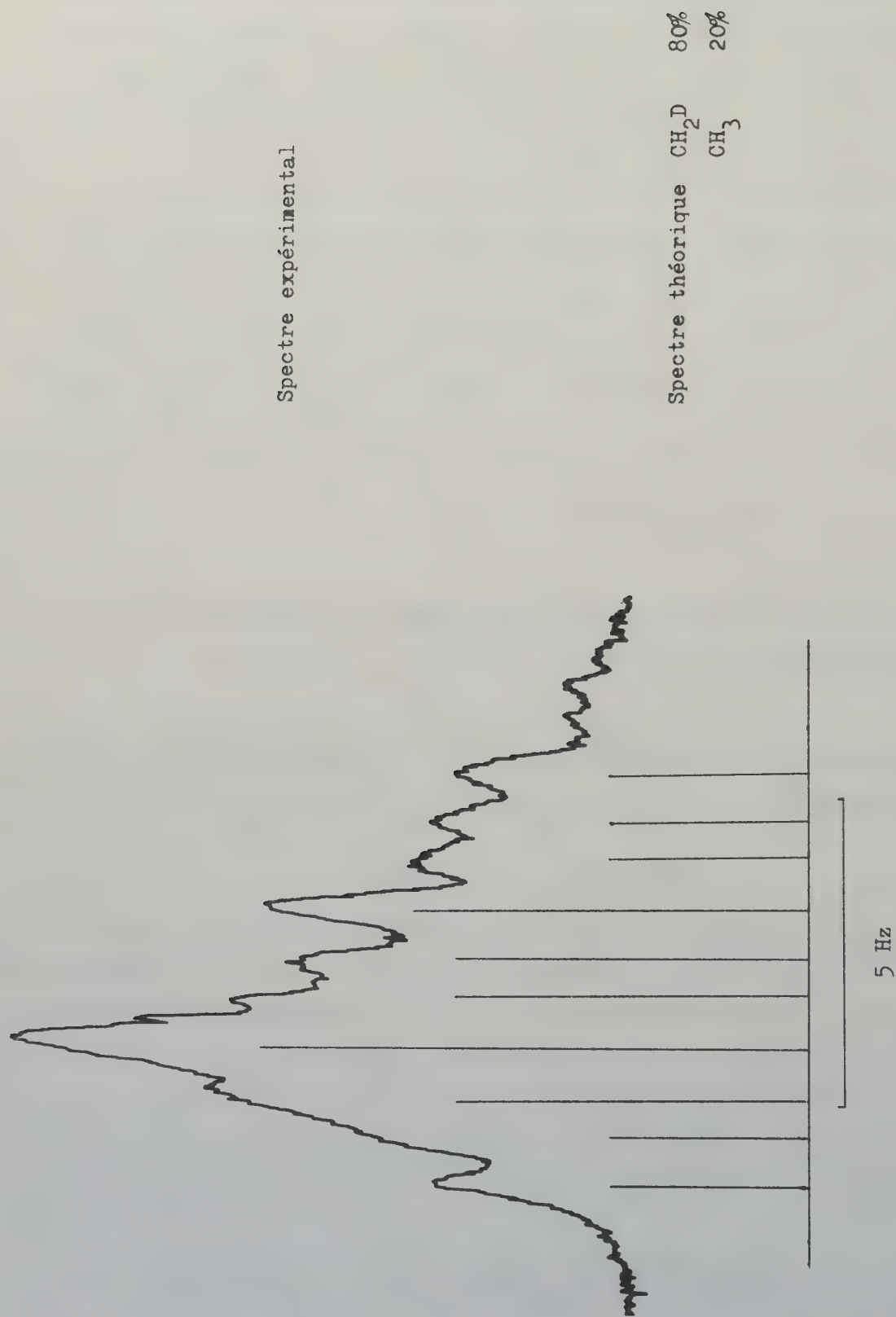
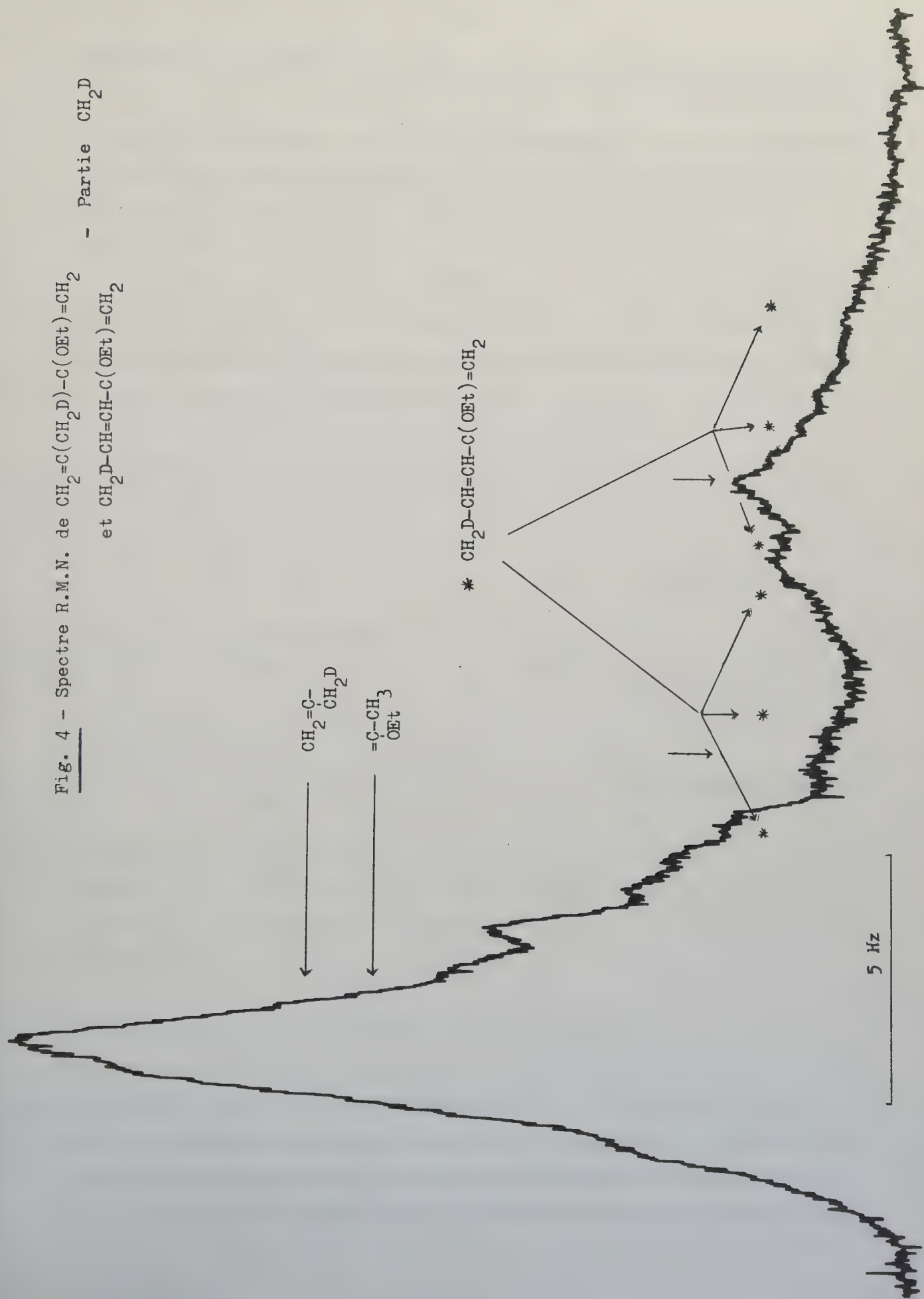


Fig. 3 - Spectre R.M.N. de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{D})-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$ - Partie CH_2D .

Fig. 4 - Spectre R.M.N. de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{D})-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$
 et $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$

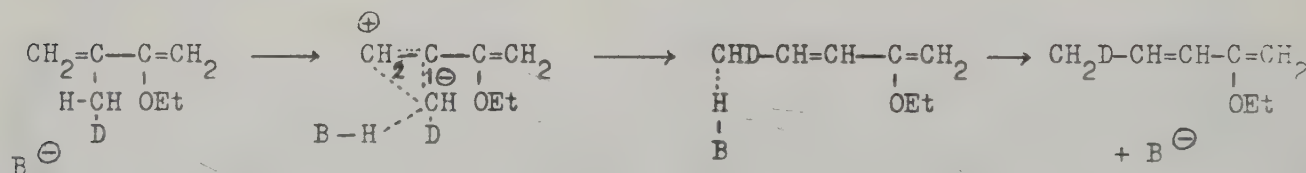
- Partie CH_2D



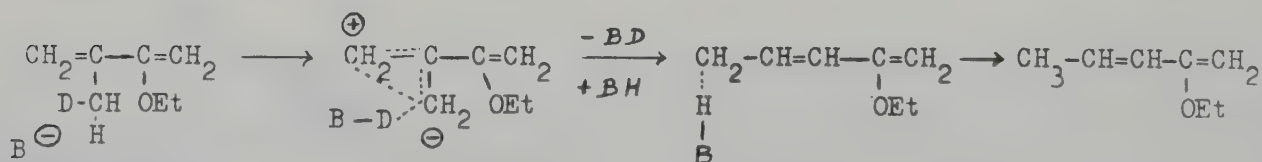
Dans le cas d'un processus intramoléculaire, on devrait retrouver la totalité du deutérium dans le $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}$. Par contre, avec un mécanisme intermoléculaire et enlèvement de H ou D sur le CH_3 ramifié, il y a 2 possibilités de départ d'un proton pour 1 possibilité de départ du deutérium : il devrait donc rester, dans le $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}$, les $2/3$ du deutérium de départ soit 66 % (en négligeant l'effet isotopique cinétique). Sur le spectre R.M.N. obtenu, il est difficile de mesurer avec précision le pourcentage de deutérium ; on peut néanmoins l'estimer (38) à 50-60 % et cela indique un processus intermoléculaire. Dans ce cas, le tertiobutanol serait deutérié à moins de 5 % mais nous n'avons pas pu déceler le deutérium par R. M. N.

Cette rétroramification pourrait s'effectuer avec formation d'un cyclopropane intermédiaire.

Départ d'hydrogène :



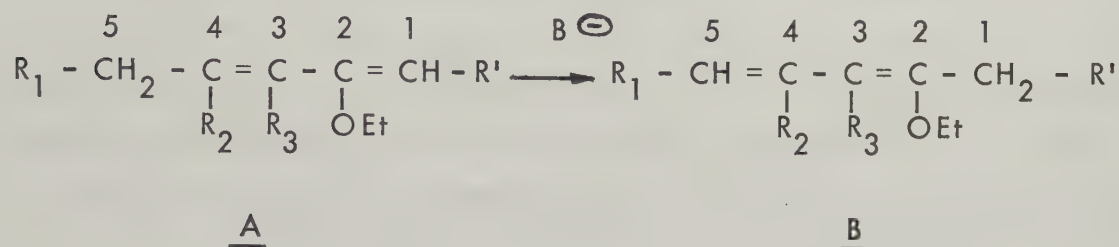
Départ de deutérium :



On ne peut pas mettre en évidence d'espèce bideutériée $\text{CHD}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$ qui résulterait de la deutération par $\text{B}\cdot\text{D}$ (pourcentage inférieur à 5 %). Par contre, l'espèce monodeutériée peut provenir d'une protonation par BH du diène deutérié et de la deutération par BD du diène non deutérié.

3.1.3. — Prototropie éthoxy-2 diène-1,3 (A) $\rightleftharpoons$ éthoxy-2 diène-2,4 (B)

Une autre transposition a été observée avec les éthoxy-2 diènes-1,3 exclusivement. Il s'agit d'une prototropie carbonionique permettant de passer d'un diène-1,3 à un diène-2,4 selon le schéma suivant :



	R ₁	R ₂	R ₃	R'	<u>A</u>	<u>B</u>
<u>6</u>	H	H	H	H	35 %	65 %
<u>13</u>	C ₃ H ₇	H	H	H	15 %	85 %
<u>9</u>	H	CH ₃	H	H	75 %	25 %
<u>8</u>	C ₂ H ₅	H	H	H	15 %	85 %
<u>14</u>	H	H	H	CH ₃	94 %	6 %

Tableau 21 — Influence de la substitution des doubles liaisons sur la prototropie diène-1,3 $\longrightarrow$ diène-2,4.

Comme dans le cas de la rétroramification, le mélange des diènes A et B est obtenu lors de la préparation des éthoxy-diènes à partir des différents précurseurs.

L'enlèvement de BrH aux halogéno-éthylines éthyléniques a été réalisé au moyen du tertiobutylate de potassium dans le diméthyl sulfoxyde sauf dans le cas où R' = CH₃ (potasse glycolique). Dans l'exemple 9, le pourcentage de B tient compte d'une certaine fraction de rétroramification (5 %) et dans le cas 8, le diène A est obtenu lui-même par rétroramification. En outre, nous avons mis en évidence de l'acétal diéthylique de l'acroléine lorsque R' = CH₃ (exemple 14). Nous discuterons l'origine de ce composé ultérieurement.

La substitution des doubles liaisons a une influence considérable sur la prototropie et les isoméries de torsion jouent sans doute un rôle important.

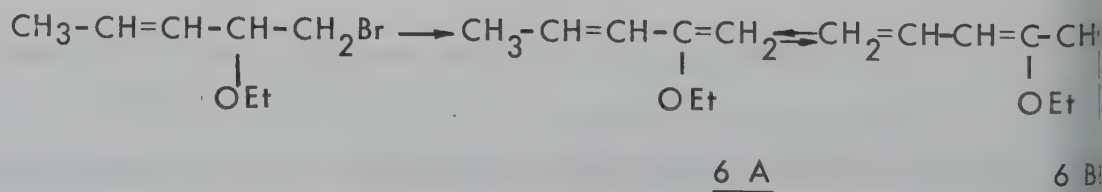
L'examen du tableau 22 met ainsi en évidence le rôle privilégié joué par l'isomère *cis* dans la transposition.

L'éthoxy-2 pentadiène - 1,3 6 A se présente sous les formes *cis* et *trans* mais nous n'avons mis en évidence que la forme *trans* (H et CH₃) de l'éthoxy-2 pentadiène-2,4 6 B. Il est possible que l'isomère *cis* soit instable : des mesures thermodynamiques en cours devraient permettre de préciser ce point et donner des renseignements sur le mécanisme (36).

Les exemples 6 et 9 illustrent l'influence des conditions expérimentales : les effets des bases et solvants variés pour l'enlèvement de BrH aux éthers bromés sont comparés à l'élimination d'éthanol dans les cétales éthyléniques et triéthoxycalcane en milieu acide.

Conditions	C °	$\frac{6 \text{ A}}{\text{trans \%}}$		$\frac{6 \text{ B}}{\%}$
		cis %		
KOH - glycol	180 °	25	35	40
(CH ₃) ₃ COK - (CH ₃) ₃ COH	70 °	75	15	10
(CH ₃) ₃ COK - D M S O	70 °	3	32	65
(CH ₃) ₃ COK - H M P T	70 °	5	45	50

Tableau 22 — Influence de la stéréochimie et des conditions expérimentales sur la prototropie

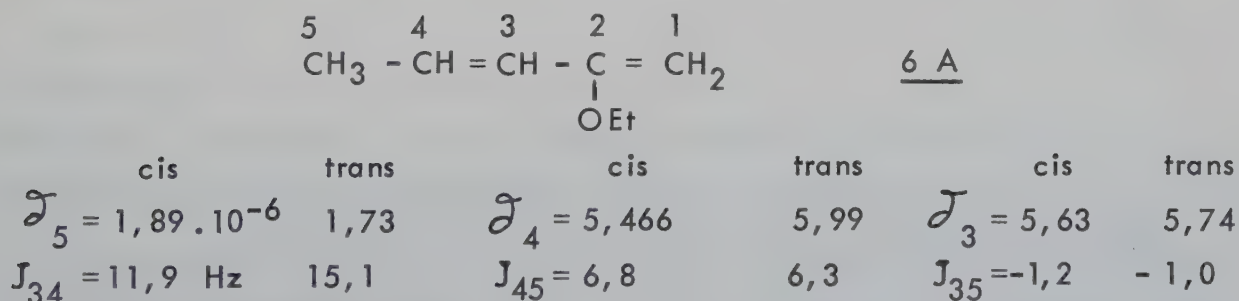


Conditions	% <u>9 A</u>	% <u>9 B</u> *	% <u>15</u>
T.E.A - A.p.t.s. 220°	43	32 (6)	25
cétal - A.p.t.s. 220°	29	56 (4)	15
KOH - glycol - (E.H.A.) 180°	18	72 (24)	0
(CH ₃) ₃ COK-(CH ₃) ₃ COH-(E.H.A.) 70°	32	55 (16)	13
(CH ₃) ₃ COK-D.M.S.O.-(E.H.A.) 70°	75	25 (3)	0

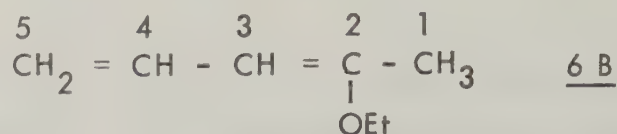
Tableau 23 — Influence des conditions expérimentales sur la prototropie de l'éthoxy-2 méthyl-4 pentadiène-1,3 9 A. Les pourcentages indiqués pour 9 B tiennent compte d'une certaine fraction de rétroramification (valeurs entre parenthèses *).

Cette transposition dépend donc étroitement des conditions expérimentales et de la nature de l'éthoxy-2 diène-1,3. Dans le cas 6 le couple KOH-glycol n'est pas sélectif alors que le mélange (CH₃)₃COK + DMSO favorise la transposition (composé 6 B). D'autre part, le composé normal 6 A est prépondérant (90 %) lorsque l'on emploie le tertiobutylate de K dans le tertiobutanol.

L'influence des conditions expérimentales se manifeste aussi dans l'exemple 9 mais de façon différente car la structure du diène joue un rôle important. Il est probable que les effets électroniques des CH₃ influencent cette transposition. L'identification par R.M.N. ne laisse aucun doute sur la structure des composés. Ainsi le spectre de 6 A comporte deux systèmes ABX₃ cis et trans et une analyse au second ordre conduit aux paramètres suivants :



Par contre, dans le spectre du transposé 6 B, le méthyle est caractérisé par un singulet élargi et on détermine notamment (spectre A B C D approximativement analysable au premier ordre).



$$\sigma_1 = 1,866 \cdot 10^{-6}$$

$$\sigma_4 = 3,733 \cdot 10^{-6}$$

$$J_{34} = 10,3 \text{ Hz.}$$

$$J_{45} = 16,8 \text{ Hz.}$$

$$J_{45} = 10,0 \text{ Hz.}$$

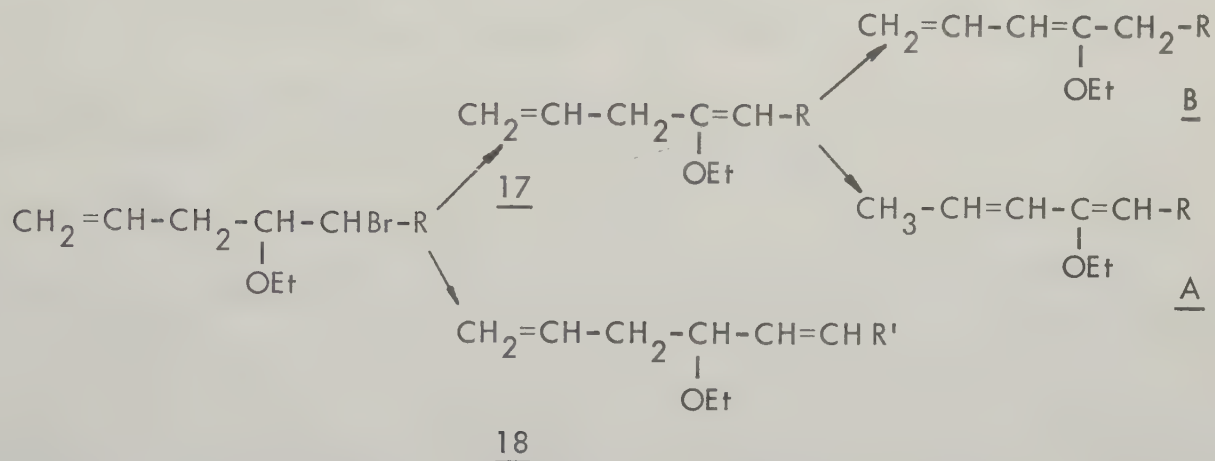
Des considérations de spectroscopie d'absorption ultraviolette et de R.M.N. sont en faveur d'une structure trans (H et CH₃).

Nous développerons dans la 4eme partie certains aspects synthétiques relatifs à l'obtention de cétones deutériées, d'amino-vinyl-cétones et de cyclohexènes substitués. Mais, il convient d'exposer dès maintenant un autre résultat qui jouera un rôle important dans l'application synthétique de ces transpositions.

En effet, il est souvent avantageux en synthèse de pouvoir utiliser des produits commerciaux et on peut considérer que la nécessité de préparer des bromures vinyliques pour obtenir des éthoxy-diènes est un facteur restrictif. C'est pourquoi, et bien qu'un accès relativement aisé aux éthoxy-2 diènes soit rendu possible par l'utilisation des cétales de cétones éthyléniques commerciales, nous avons songé à utiliser le chlorure d'allyle comme matière première en faisant subir aux diènes correspondants une double prototropie.

Le remplacement d'un bromure vinylique R - CH = CH Br par un halogénure d'allyle pour la préparation d'éther-oxyde bromé éthylénique fournit le produit normal dans lequel la double liaison est en γ du brome.

L'enlèvement d'une molécule de BrH à ces composés conduit en principe aux éthoxy-diènes 17 et 18 dans le cas où $R = CH_3$ et $R = C_2H_5$. En fait, l'emploi du tertiobutylate de potassium dans le diméthyl-sulfoxyde ou le tertiobutanol comme agent de déshydrohalogénéation entraîne, par isomérisation alcaline (33), la transformation de 17 en éthoxy-diènes conjugués.



		<u>A</u>	<u>B</u>	
<u>6</u>	$R = H$	50 % 35 % - 55 %	50 % 65 % - 45 %	$(CH_3)_3COK - DMSO$ $(CH_3)_3COK - (CH_3)_3COH$
<u>14</u>	$R = CH_3$	40 %	35 %	$(CH_3)_3COK - DMSO$
<u>19</u>	$R = C_2H_5$	13 %	33 %	$(CH_3)_3COK - DMSO$

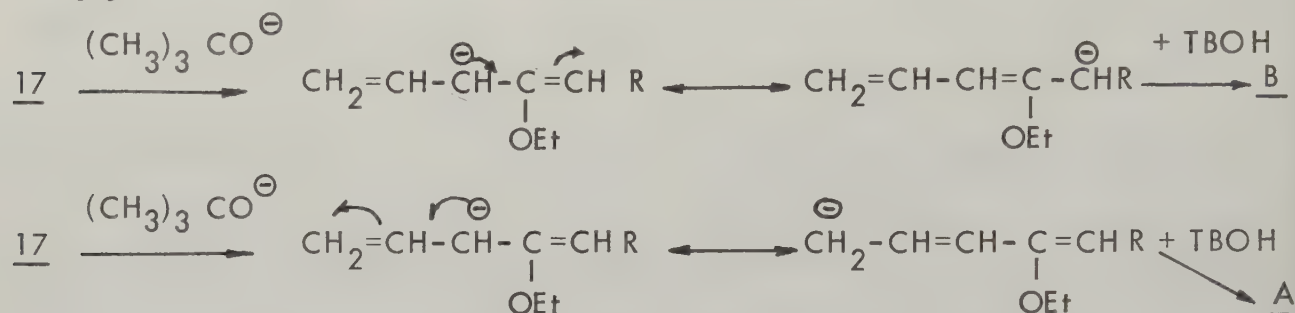
Dans le cas 14, on note aussi la présence de 25 % de $CH_2 = CH - CH \begin{smallmatrix} \text{OEt} \\ \text{OEt} \end{smallmatrix}$

L'exemple 19 met en évidence de nombreux produits provenant de l'action des bases sur le composé dibromé de départ.

Les pourcentages très voisins 50 % - 50 % obtenus dans les cas 6 et 14 laissent supposer que l'isomérisation est peu influencée dans les conditions opératoires utilisées. Nous avons vu que tel n'est pas le cas lorsque l'éther

bromé porte la double liaison en β du brome puisque le solvant joue alors un rôle prépondérant dans l'orientation de la réaction. Un mécanisme identique à celui que Bertrand et Rouvier (33) ont proposé en série éthoxy-ényne pourrait être appliqué.

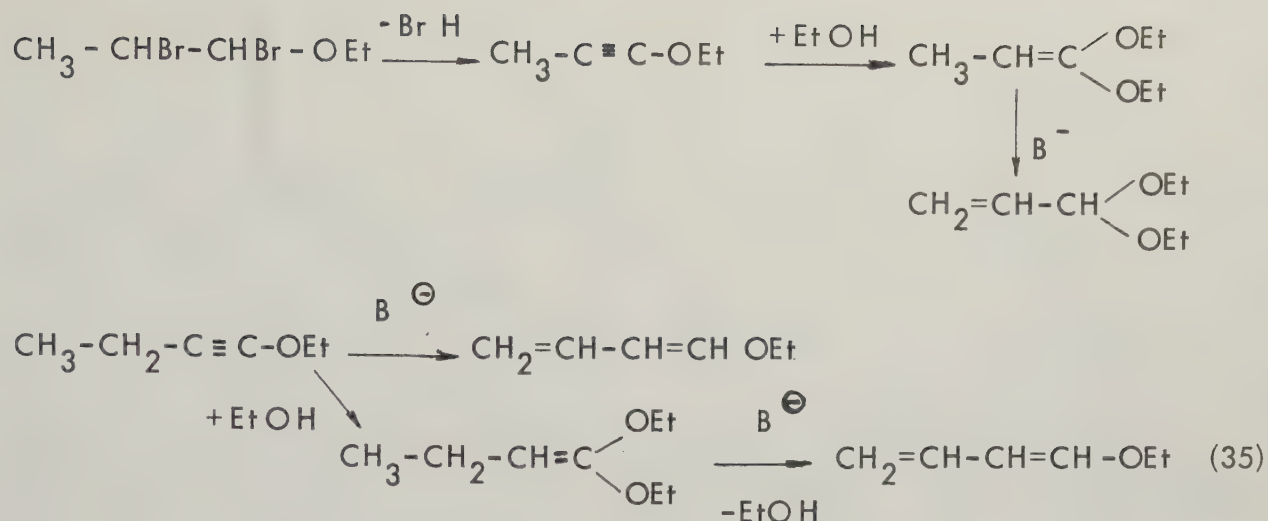
Le diène non conjugué 17 donnerait sous l'influence de l'anion $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\ominus$ un carbanion stabilisé par résonance.



et ce carbanion se protonerait de nouveau sur les carbones situés en bout de chaîne pour donner les diènes conjugués A et B.

Remarque : Il faut signaler que l'utilisation de $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{OEt}$ en tant qu'éther dibromé pour la synthèse des halogéno éthyliques puis des diènes conduit dans tous les cas à un fort pourcentage d'acétal de l'acroléine ($\approx 25\%$) lors de l'enlèvement de BrH . D'autre part, avec $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{OEt}$ on identifie l'éthoxy-1 butadiène -1,3. Ces résultats s'interprètent aisément par la présence dans les halogéno éthyliques de quantités non négligeables d'éther dibromé de départ. La distillation est en effet inefficace pour séparer ces deux produits et la chromatographie en phase vapeur ne s'applique pas dans ce cas.

Or, l'action des bases sur ces éthers dibromés conduit à des éthers acétyléniques qui peuvent se réarranger. (35).



Mécanisme : Lors de l'isomérisation de $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$ par $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ dans le tertibutanol deutérié, il y a formation de $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \underset{\text{OEt}}{\text{C}} - \text{CH}_3$. Le spectre RMN ne permet pas de mettre en évidence le triplet (1-1-1) qui serait dû au $\underset{\text{OEt}}{\text{C}} - \text{CH}_2\text{D}$ par suite de la largeur du pic de CH_3 . On note, toutefois, un élargissement de la base de ce pic provoqué vraisemblablement par la présence en faible quantité d'un groupe CH_2D , mais il est difficile de mesurer le % de D incorporé dans la molécule. (Fig.5). On remarque en outre que l'isomère géométrique *cis* de l'éthoxy-2 pentadiène-1,3 se transpose préférentiellement. L'isomère *trans* est stable et ne se transpose pas ; ceci est conforme à toutes les observations effectuées sur les mélanges *cis-trans* : seul l'isomère *cis* évolue avec formation de l'éthoxy-2 pentadiène-2,4 de structure *trans* (H et CH_3)

		<u>cis</u>	<u>trans</u>	<u>Ethoxy-2 pentadiène-2,4</u>
Chauffage à 80° avec $(\text{CH}_3)_3\text{COD}^+$ $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	t = 0	70 %	30 %	0 %
	t = 45 h	≈ 10 %	30 %	60 %
	t = 65 h	≈ 0 %	30 %	70 %

Le faible pourcentage d'incorporation de deutérium dans la molécule (10 %) semble en faveur d'un processus en majorité intramoléculaire lorsque l'isomérisation s'effectue sur un substrat non deutérié avec un solvant deutérié. On pourrait supposer un mécanisme analogue à celui proposé par Cram. (37).

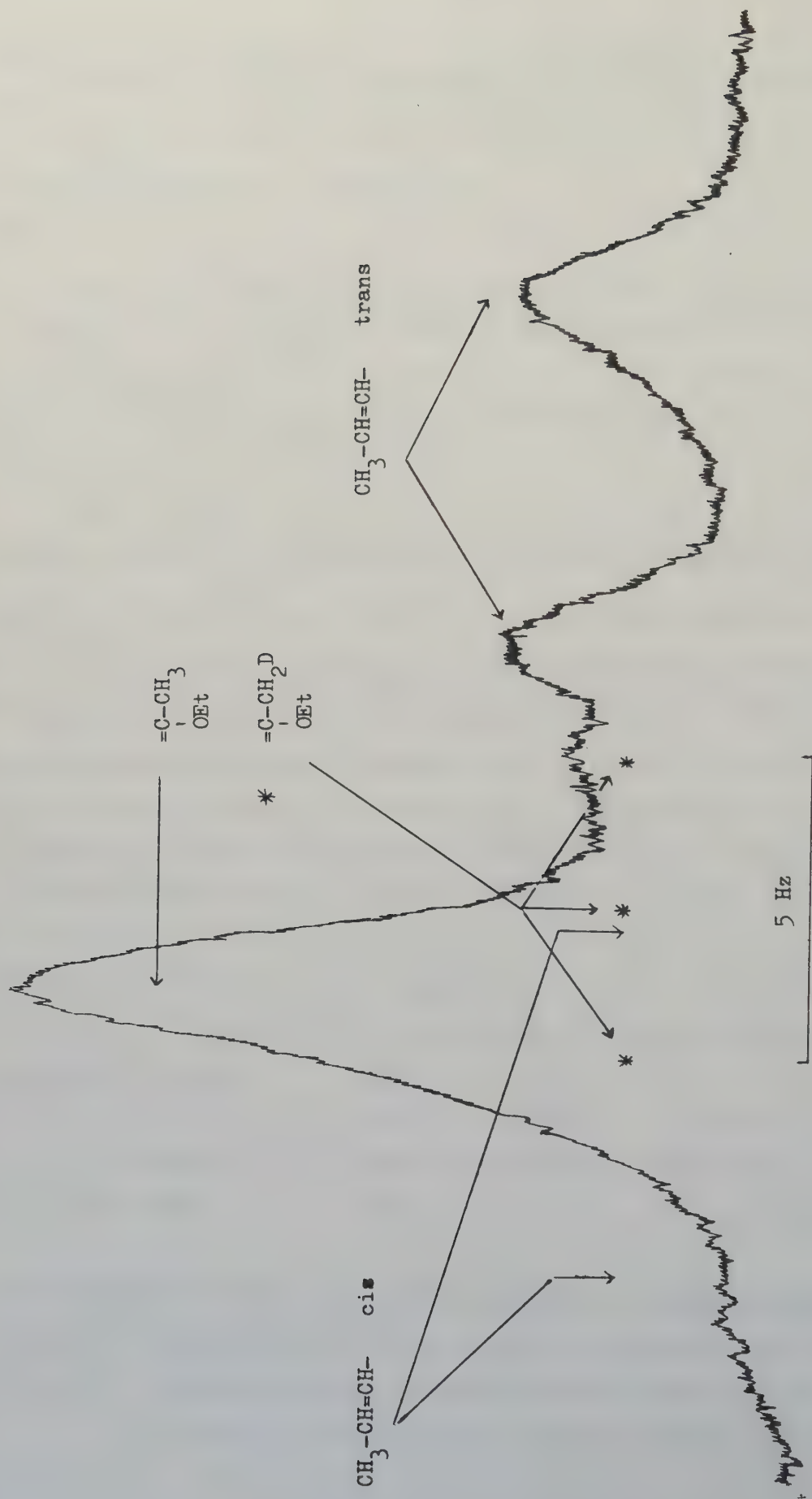
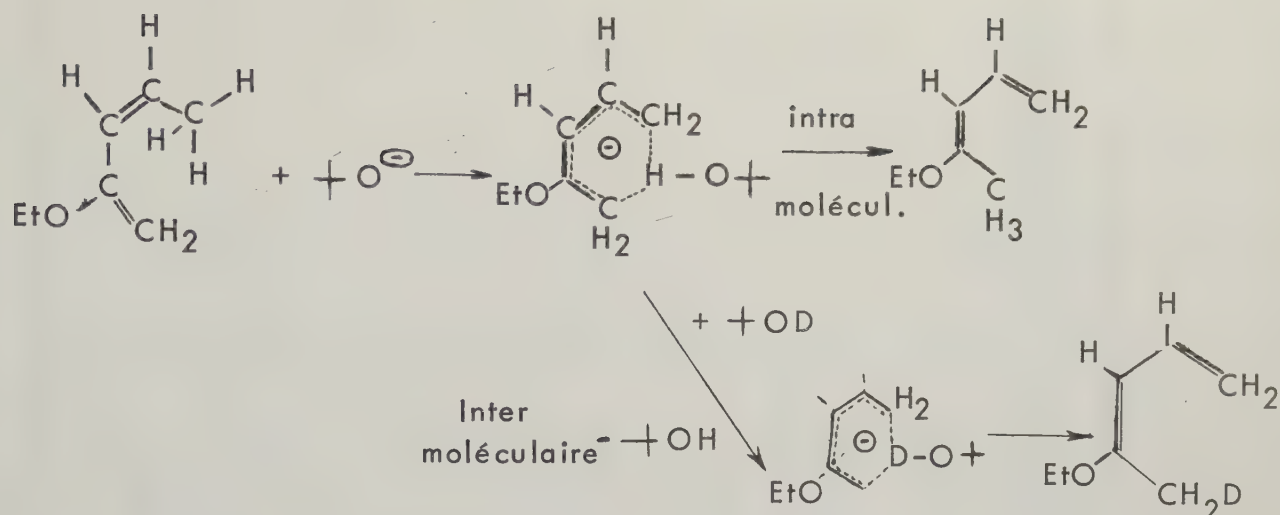
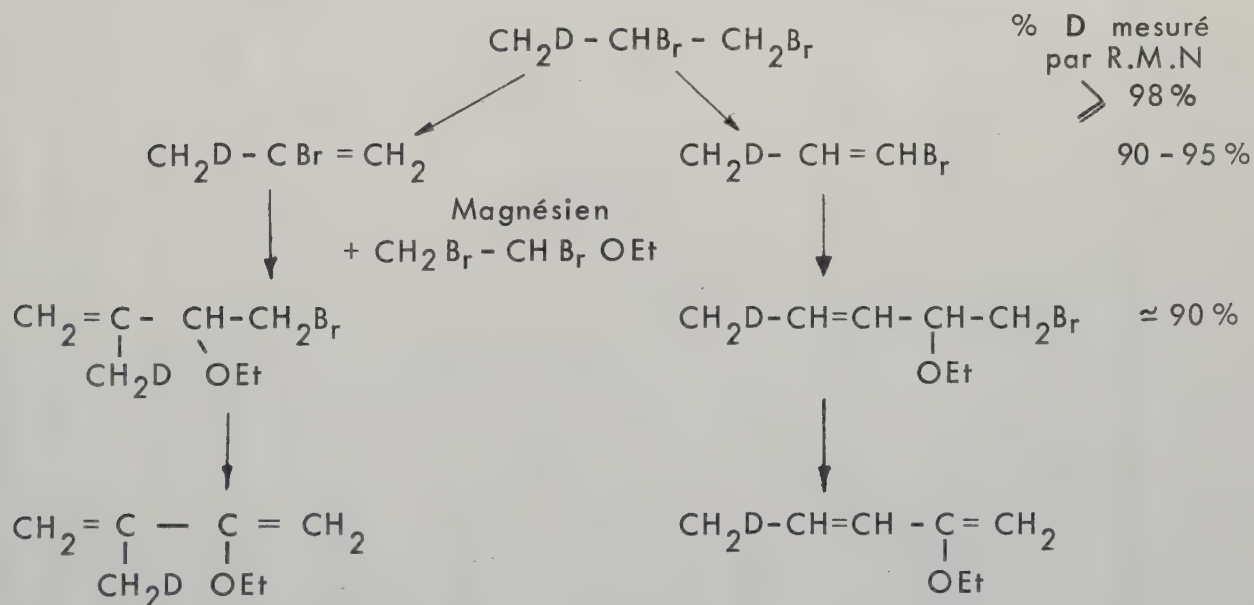


Fig. 5 - R.M.N. du mélange CH₃-CH=CH-C(OEt)=CH₂ et CH₂=CH-CH=C(OEt)-CH₃ - Partie CH₃ obtenu par isomérisation avec ---OK---OD .



Afin de vérifier ces résultats, et d'expliquer les mécanismes de ces transpositions, nous avons préparé les diènes deutériés correspondants.



Les paramètres RMN des éthoxy-diènes ont été indiqués dans la 2ème Partie (cf. II-2). Nous indiquerons les effets du deutérium dans la molécule.

		$J_{\text{CH}_2\text{D}}$	effet isotopique
$\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$	trans	$\approx 2,4 \text{ Hz}$	$0,018-0,02 \cdot 10^{-6}$
	cis	$\approx 2,4 \text{ Hz}$	$0,016 \cdot 10^{-6}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}_2\text{D}$		$= 2,4 \text{ Hz}$	$0,02 \cdot 10^{-6}$

Conditions	Produits obtenus	% deutérium évalué par RMN	$\frac{\% \text{ intramoléculaire}}{\% \text{ intermoléculaire}}$
$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ H.M.P.T.	$\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ trans 55 %	50 - 60 %	
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\underset{\text{OEt}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{D}$ 45 % tertiobutanol H.M.P.T.	10 % <u>fig.6</u> 15% -	0,4
	$\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ cis 20 % trans 50 % 30 % tertiobutanol H.M.P.T.	90 % 20 % <u>fig.7</u> 25% -	≈ 2
Isomérisation de $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ par $(\text{CH}_3)_3\text{COK} - (\text{CH}_3)_3\text{COD}$		10 % <u>fig.5</u>	≈ 9

TABLeAU 24 - Préparation et isomérisation de diènes deutériés.

Fig. 6 -

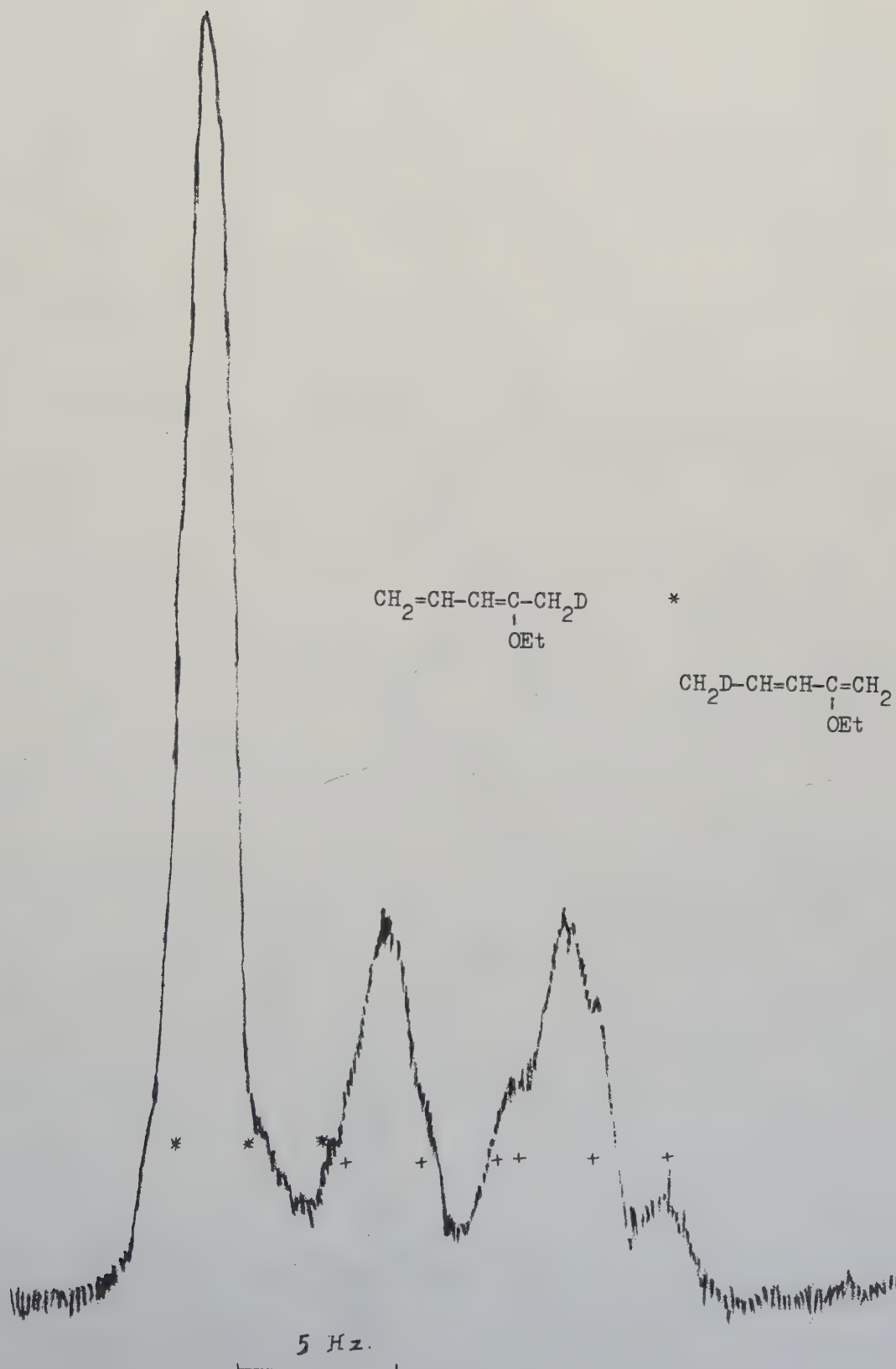
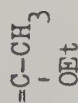
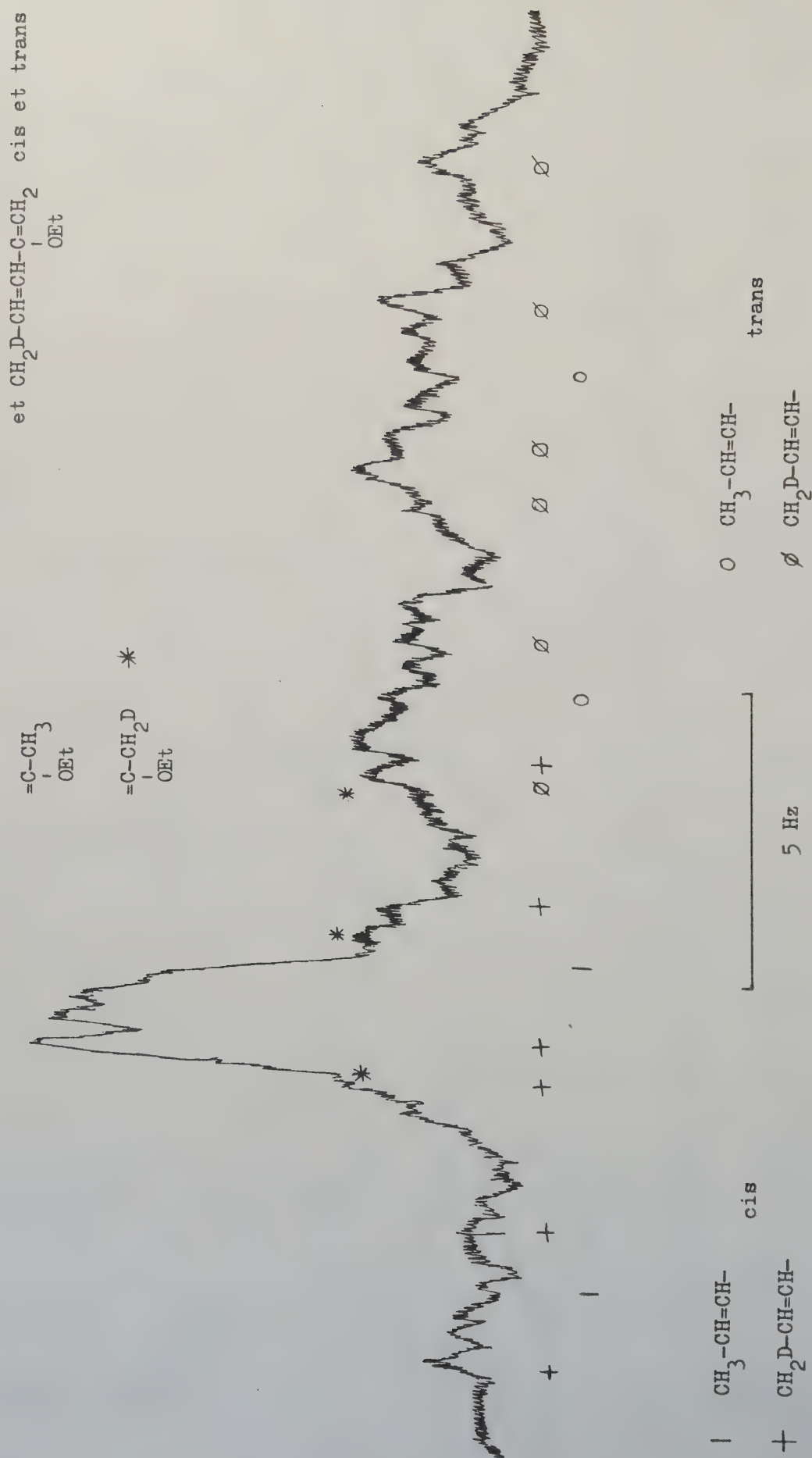
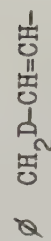


Fig. 7 - R.M.N. du mélange $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ (CH_2D)
 OEt



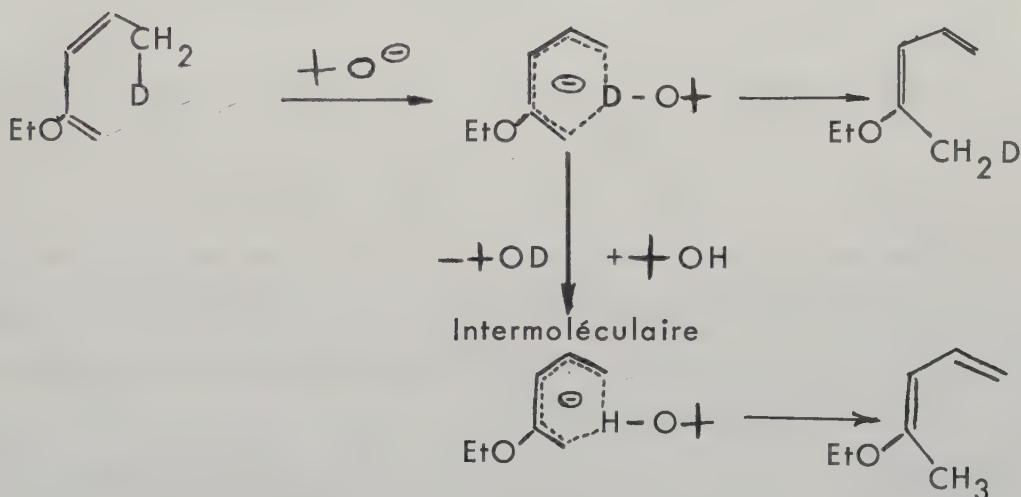
ci



trans

5 Hz

De ces résultats, il ressort que l'emploi de l'H.M.P.T. comme solvant favorise un processus intermoléculaire tandis que l'emploi de tertibutanol agit en faveur d'un mécanisme intramoléculaire puisque le % de deutérium dans le diène de transposition est plus élevé lorsque l'on ajoute du t-OD à l'H.M.P.T. Ce résultat est en accord avec ce que l'on obtient lors de l'isomérisation du diène non deutérié avec le t-OD . Il faut remarquer qu'il ne semble pas y avoir en quantité appréciable de composé transposé du type $\text{CHD}=\text{CH}-\text{CH}=\underset{\text{OEt}}{\text{C}}-\text{CH}_3$. L'effet isotopique du deutérium favoriserait soit sa migration, soit son départ de la molécule par rapport aux atomes d'hydrogène.

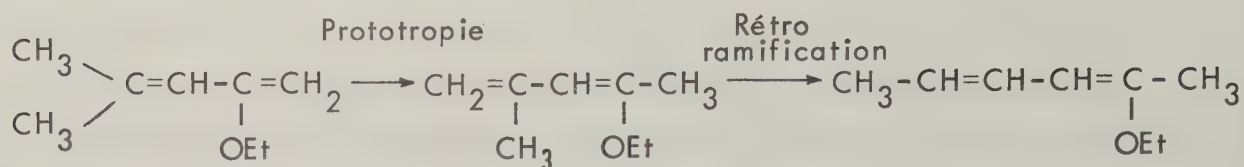


L'étude de l'influence du solvant sur la prototropie a montré que le DMSO et l'H.M.P.T. donnait des résultats comparables. D'autre part, les études effectuées sur la deutériation de l'H.M.P.T. permettent de mettre en évidence de faibles pourcentages de deutérium (38). Aussi avons-nous employé celui-ci comme solvant au lieu du DMSO dans l'éventualité d'un passage de deutérium de la molécule diénique au solvant. Cependant, nous n'avons pas mis en évidence de deutérium dans l'H.M.P.T.

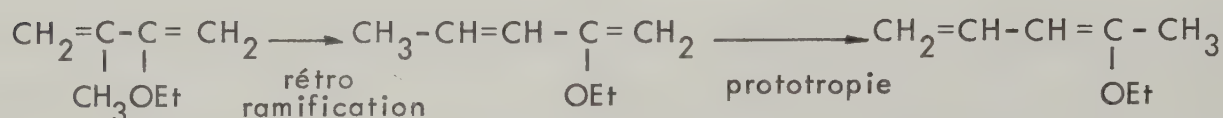
3.1.4. — Interdépendance des transpositions

L'étude des différentes réactions que nous venons d'exposer a été considérablement compliquée par leur interdépendance.

a — Dans un premier cas, la rétroramification peut suivre la prototropie éthoxy-2 diène-1,3 $\rightleftharpoons$ éthoxy-2 diène 2,4



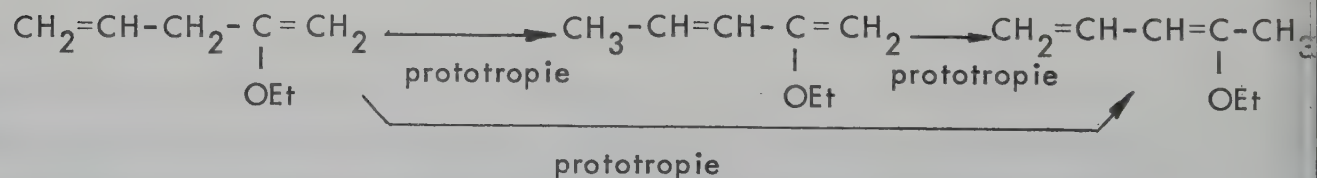
b — Il faut envisager une prototropie éthoxy-2 diène -1,3 $\rightleftharpoons$ éthoxy-2 diène -2,4 consécutive à une rétroramification.



Si l'on part de $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{OEt}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{R}$ (avec R = CH₃ ou C₂H₅)

les différentes réactions conduisent à 10 stéréoisomères différents. On conçoit donc la difficulté de cette étude et c'est seulement par une utilisation jumelée de la C.P.V. et de la R.M.N. (39) que l'on a pu résoudre ce problème.

c — Enfin il y a lieu de considérer deux prototropies consécutives lorsque l'on part d'une halogénoéthylène allylique.



Les éthoxy-1 et éthoxy-2 diènes -1,3 obtenus à partir de triéthoxyalcane, de cétales ou d'halogéno éthylènes éthyléniques subissent différents réarrangements lors de leur préparation.

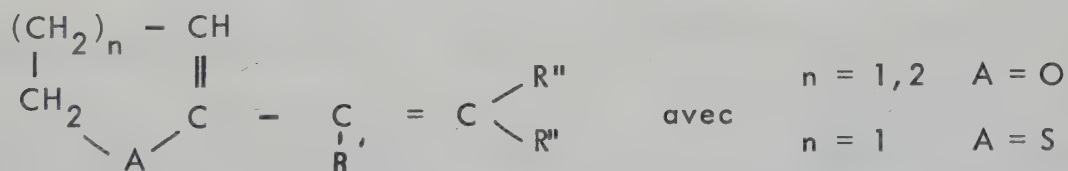
Nous avons particulièrement étudié l'influence de la substitution sur ces transpositions. De plus, en modifiant les conditions opératoires, nous avons cherché à empêcher les transpositions ou à les rendre totales de façon à obtenir des éthoxy-diènes purs (et non des mélanges) utilisables en synthèse.

Les mécanismes ont également été envisagés.

Quelques applications synthétiques de ces transpositions seront envisagées dans le paragraphe 4-1.

3.2. — TRANSPOSITIONS DANS LES HETEROCYCLES DIENIQUES

Nous avons mis en évidence en série aliphatique, l'existence dans les éthoxy diènes conjugués, de transpositions prototropiques et de réarrangements de la chaîne carbonée (36). Afin de généraliser nos résultats à la série hétérocyclique, nous avons tenté de préparer des éthers cycliques du type



Dans ce domaine, les dérivés halogénés du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne ont été abondamment étudiés par R. Paul (40), H. Normant (41), O. Riobe (42) et leurs collaborateurs; les alcoyl-2 halogéno-3 tétrahydropyrannes (40) ont été préparés par action des magnésiens saturés sur les dérivés dihalogénés correspondants et cette réaction a été étendue aux magnésiens vinyliques par J. Ficini (43).

Pour notre part, nous avons envisagé successivement l'action des bases (ter-butylate de K, DMSO) sur les alcényl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes, -furannes et -thiofènes.

Dans le cas des alcényl-2-dihydro-furannes et thiofènes, nous avons observé en plus des prototropies carbanioniques habituelles, une "aromatisation" en alcoyl-2-furannes et -thiofènes. Par contre, en série pyranique, les résultats que nous avons obtenus s'apparentent à ceux de nos travaux antérieurs (36).

3.2.1. - Dérivés du pyranne

a - Utilisation du dibromotétrahydropyranne

Nous avons cherché à étendre la préparation d'éthers-oxydes éthyléniques bromés en β de la double liaison à des composés cycliques, en condensant du dibromo-tétrahydropyranne sur un magnésien vinylique. Cette méthode n'a pas fourni le produit attendu ; le magnésien se comporte comme un agent basique en enlevant une molécule d'acide bromhydrique au dérivé dibromé.



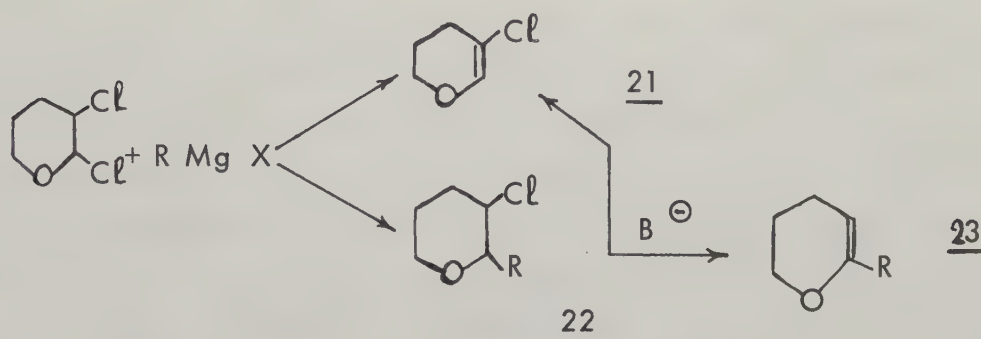
Les rendements d'obtention de 20 dépendent de la nature du magnésien utilisé :

R :	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}-$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	C_2H_5-	nC_4H_9-
Rdt %	51 %	60 %	30 %	40 %

Le composé 20 a aussi été préparé par R. Paul par action des amines tertiaires sur le dibromé (44).

b — Utilisation du dichlorotétrahydropyranne

La condensation du dérivé dichloré du tétrahydropyranne sur les magnésiens des bromo - 1 et 2 propènes et du chlorure d'allyle nous a donné de bons résultats. L'enlèvement d'une molécule de HCl, par le ter. butylate de potassium dans le DMSO permet d'obtenir des composés diéniques accompagnés de petites quantités de chloro-3 dihydro 5,6, -4 H pyranne 21.



Il est possible que 21 provienne de l'action de B^- sur une petite fraction de dichloro-2,3 tétrahydropyranne entraînée lors de la distillation de 22.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 25.

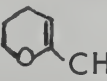
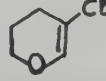
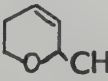
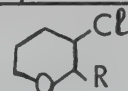
R	Rdt en <u>22</u>	Rdt en <u>23</u>	 <u>23 A</u>	 <u>21</u>	 <u>23 B</u>
CH ₃ CH=CH	60 %	21 %	90 %	10 %	0 %
CH ₂ =C(CH ₃)	54 %	30 %	75 %	25 %	0 %
CH ₂ =CH-CH ₂	60 %	50 %	25 %	27 %	45 % *

Tableau 25 — Produits obtenus lors de la déchlorhydratation de

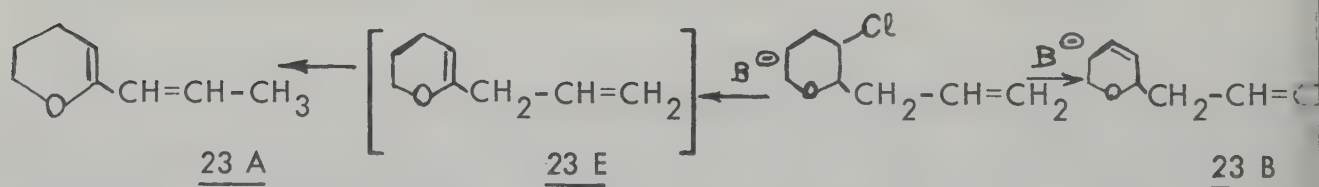


* La C.P.V. permet de déceler la présence à 3 % dans le mélange de 23 G : propényl-2 tétrahydropyranne.

Le rendement en 22 est calculé à partir du dichloro tétrahydropyranne de départ, déduction faite du dichloré entraîné par la distillation de 22. Le rendement en produits 23 est calculé à partir de 22 après déduction du produit 21 obtenu dans le mélange.

Il faut noter qu'on obtient dans tous les cas le propényl-2 dihydro-5,6-4H pyranne 23 A (de configuration trans). Ainsi, lorsque R est $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$ la rétroramification qui conduit à 23 A est totale alors qu'en série acyclique le taux de réarrangement ne dépasse pas 50 %. Dans le cas de R = allyle, la prototropie allyle $\longrightarrow$ propényle signalée précédemment et qui conduit à 23 A est contrebalancée par la formation d'un produit qui pourrait être 23 B; en effet, la R.M.N. confirme dans ce cas la présence d'un groupement allyle et l'addition de brome conduit à un dérivé tétrabromé 23 F.

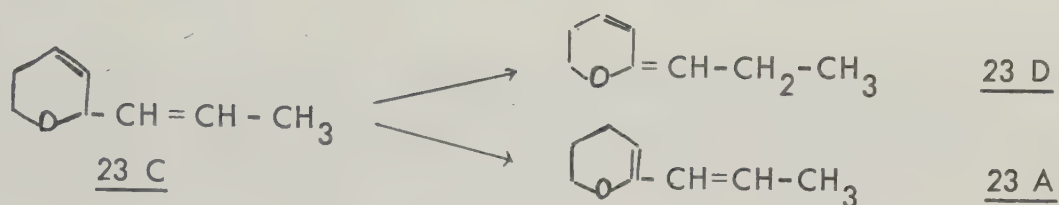
$\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH Br} - \text{CH Br} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH Br} - \text{CH}_2 \text{ Br}$ (Br calculé = 72,02 %, Br tr. = 71,45 %). La présence de 3 liaisons σ entre les deux liaisons π permet la stabilisation de 23 B; ce composé chauffé 6 h à 80° en présence de tertibutylate de K dans le DMSO ne présente aucune isomérisation



Dans le cas de la molécule 22 substituée par le radical R: $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$, il est vraisemblable que lors de l'enlèvement de HCl, il se forme un mélange des deux composés.



La deuxième forme peut s'isomériser ensuite pour donner les diènes conjugués 23 A ou 23 D



Le diène 23 D n'a cependant pas été caractérisé dans le mélange réactionnel.

Lorsque le composé 22 substitué par le radical $R = \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}$ est traité par la potasse glycolique chaude suivant (45), il est possible de mettre en évidence la formation de l'isomère cis du propényl - 2 dihydro - 5,6-4 H pyranne 23 A. Cet isomère semble stable dans le mélange brut à 20 ° (aucune évolution en 2 mois). Par contre, le mélange cis-trans séparé par C.P.V. sur colonne SE 30 évolue rapidement avec disparition du cis.

cis-trans

$t = 0$ 47 % - 53 % $t = 18 \text{ h}$ 30 - 70 % $t = 8 \text{ jours}$ 0 % - 100 %

De même un chauffage de 4 h du mélange brut à 70 ° en présence de $(\text{CH}_3)_3 \text{COK} + \text{DMSO}$ provoque la disparition totale de l'isomère cis.

Ce comportement explique l'absence de cet isomère lors de l'enlèvement de HCl par $(\text{CH}_3)_3 \text{COK}$.

L'action de la potasse sur 22 s'effectue avec un rendement brut de 63 %.

21 : 12 %
23 A : 25 % cis et 28 % trans
23 B : 4 % (identifié par C.P.V.)
23 G : 31 % (2 isomères du propényl - 2 tétrahydropyranne)

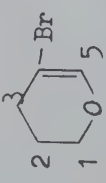
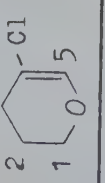
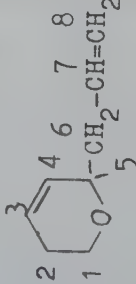
	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_7	δ_8	J_{78}	J_{68}	J_{67}	J_{34}	
	3,92	entre 1,95 et 2,40	/	/	6,57								
	3,90	entre 1,95 et 2,40	/	/	6,51								
	3,95	/	/	4,50	/	5,316	5,15	1,70	6,8	-1,2	1,19		cis
	3,95	/	/	4,50	/	5,59	5,80	1,70	6,75	-1,65	15,5	$\approx 3,9$	trans
	entre 3,55 4,00	1,98	$\approx 5,67$	$\approx 5,67$	entre 3,55 4,00	$\approx 2,22$	5,83	8A 5,01 8B 4,98	J_{78A} 17,7 J_{78B} 9,4	J_{68A} 1,3 J_{68B} 1,0	$\approx 6,7$		$J_{8A-8B} = 2,5$
	entre 3,41 4,00	6 protons massif non analysé à 1,47			entre 3,41 4,00	massif entre 5,08 et 5,66		1,63					

Tableau n° 26 — Paramètres RMN des dérivés du Pyranne. (δ en ppm. - J en Hz.)

Dans le cas de 23 G, la R.M.N indique la présence de 2 protons éthyléniques propényliques et l'addition de brome conduit à un dérivé dibromé.

L'emploi de la potasse glycolique favorise la formation de 23 G (31 %) comparativement au ter-butylate de potassium dans le DMSO (3 %) comme agent de déchlorhydratation.

Les deux possibilités d'élimination de HCl sont en accord avec les observations de O. Riobé (45) en série saturée. Nous n'avons pas étudié l'influence des proportions relatives des isomères géométriques de 22 sur la formation de 23 ; ce problème sera examiné ultérieurement.

3.2.2. — Dérivés du furanne

Nous nous sommes bornés à étudier l'action des magnésiens vinyliques sur le dichloro-2,3 tétrahydrofuranne et nous avons envisagé le rôle des bases sur les produits formés.

Dans tous les cas, il se produit une "aromatisation" de l'hétérocycle et nous obtenons des alcoyl-furannes avec des rendements convenables.

Les alcoylfurannes peuvent aussi être préparés (46) (47) par action des amines tertiaires sur les dichlorotétrahydrofurannes, et une méthode courante consiste à réduire des cétones $\propto$ furanniques selon le procédé de Wolff Kishner.

Notre méthode possède cependant un certain intérêt synthétique car elle représente en fait une alcoylation directe du furanne par des magnésiens éthyléniques.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 27.

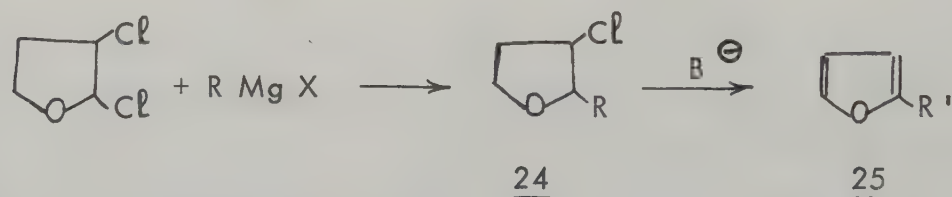
R	Rdt	R'	Rdt
<u>24 A</u> $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	64 %	<u>25 A</u> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	36 %
<u>24 B</u> $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	42 %	<u>25 B</u> $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	35 %
<u>24 C</u> $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$	37 %	<u>25 C</u> $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$	25 %
<u>24 D</u> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	65 %	<u>25 A</u> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	30 %

Tableau 27 — Rendements obtenus lors de la préparation de

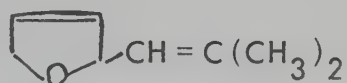


Les rendements en 24 sont calculés à partir du dichloro tétrahydrofuranne.

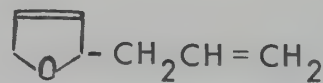
Les rendements en produits 25 sont obtenus à partir des produits 24.



Il faut cependant remarquer que si l'aromatisation est la seule réaction constatée pour 24 A et 24 B, on observe dans le cas de 24 C et 24 D des composés qui pourraient être les formes non conjuguées du dihydrofuranne 26 C et 26 D



26 C



26 D

Les proportions relatives de 25 C et 26 C d'une part et de 25 A (obtenu à partir de 24 D) et 26 D d'autre part sont respectivement de $\frac{1}{9}$ et $\frac{1}{4}$. Alors qu'en série furannique simple la forme α est prépondérante (48), nous n'avons pas décelé ici la présence d'alcényl-2 α dihydrofuranne.

	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_7	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{35}	J_{25}	J_{56}	J_{67}
	7,20	6,17	5,88	/	2,58	1,65	0,95	1,8	0,9	3,2	0,9	$\approx 0,35$		
	7,21	6,17	5,90	/	2,88	1,18	/	≈ 2	$\approx 0,8$	3,1			6,9	
	7,17	6,15	5,87	/	2,45	/	0,92	≈ 2	≈ 1	≈ 3			6,5	6,5
	4,48	5,62	5,82	5,32	5,03	/	1,65			$J_{45} = 8,4$	$J_{57} = 1,4$			
	4,55	5,83	5,83	4,75	2,27	5,81	$\delta_{7A} 5,03$ $\delta_{7B} 5,00$	$J_{45} = 5,4$	$J_{57B} = 1,0$	$J_{57A} = 1,3$			6,5	$J_{67A} 17,8$ $J_{67B} 9,3$

Tableau n° 28 — Paramètres R.M.N. des dérivés du Furanne. (δ en ppm. — J en Hz.)

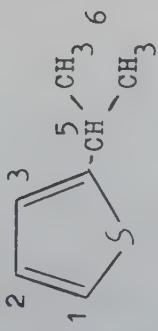
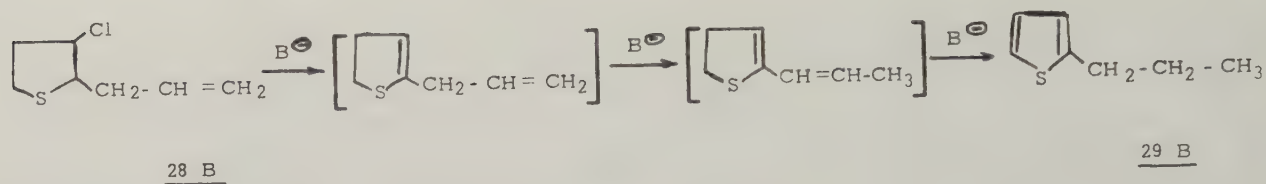
	δ_1	δ_2	δ_3	δ_5	δ_6		J_{12}	J_{13}	J_{23}	
	6,90	6,75	6,62	2,77	1,68	$\delta_7 = 0,95$	≈ 5	$\approx 1,3$	$\approx 3,5$	$J_{56} \approx 7$ $J_{67} \approx 7$
	6,90	6,75	6,62	3,15	1,3		5,2	1,16	3,46	$J_{35} \approx 1$ $J_{56} \approx 7$
	6,89	7,21	7,02				≈ 5	$\approx 1,5$	$\approx 3,3$	
	entre 2,9 et 3,20					$\delta_4 = 6,02$				

Tableau n° 29 — Paramètres R. M. N. des dérivés du Thiofène.

(δ en ppm.- J en Hz.)

Le passage de 28 à 29 peut s'expliquer comme précédemment, par la suite des réactions



Les alcoyl-2 thiofènes 29 sont accompagnés d'une quantité importante de chloro-2 thiofène 30 (50 % - 50 %) et de traces de thiofène.

La formation du composé 30 a déjà été constatée lors de l'halogénéation du thiofène (49) mais il est difficile de préciser si dans le cas présent, 30 provient de l'halogénéation directe du cycle thiofénique par Cl_2 ou d'une réaction secondaire de dismutation.

Les comportements des dérivés du furanne et du thiofène sont très voisins; la prototropie carbanionique, très rapide, provoque l'aromatisation du noyau dihydrofurannique ou -thiofénique. Il est ainsi possible d'obtenir des alcoyl-furannes et des alcoyl-thiofènes avec des rendements convenables.

En série pyrannique, la rétroramification est totale et le comportement des alcényl-2 halogéno-3 tétrahydropyrannes rappelle à cet égard celui des éthoxy-2 diènes. L'impossibilité d'une aromatisation du cycle pyrannique intensifie ainsi la réaction de rétroramification.

		Eb° mmHg	20° n _D	Analyse			
					C %	H %	Br %
<u>20</u>		56°/16	1,5060	calc. Tr.	36,84 37,28	4,33 4,53	49,03 48,74
<u>21</u>		50°/28	1,4743				
<u>23 A</u>		66°/19	1,4980	calc. Tr.	77,36 77,06	9,74 9,92	
<u>23 B</u>		55°/19	1,4640	calc. Tr.	77,36 77,02	9,74 9,69	
<u>23 G</u>		66°/28	1,4550	calc. Tr.	76,13 75,36	11,18 10,98	
<u>25 A</u>		45°/42	1,445	calc. Tr.	76,32 75,90	9,16 9,00	
<u>25 B</u>		33°/38	1,4375	calc. Tr.	76,32 76,52	9,16 9,30	
<u>25 C</u>		non isolé à	isolé à	l'état pur			
<u>26 C</u>		72°/32		calc. Tr.	77,36 76,74	9,74 10,09	
<u>26 D</u>		50°/42		calc. Tr.	76,32 76,47	9,16 9,02	
<u>29 B</u>		70°/60		calc. Tr.	66,61 66,85	7,99 8,06	
<u>29 A</u>		60°/60					
<u>30</u>		60°/60		calc. Tr.	40,51 41,27	2,55 3,05	29,90 28,81
<u>27</u>		60°/20	1,5583	calc. Tr.	39,83 40,05	4,18 4,28	29,40 29,17

Tableau n° 30 — Constantes Physiques et Analyses des composés hétérocycliques.

L'étude des transpositions qui se produisent lors de la préparation des éthoxy-diènes aboutit à la mise au point des conditions de synthèse de composés nouveaux (alcoyl - 1 éthoxy - 1 diènes - 1,3).

En série linéaire et cyclique, il se produit une prototropie carbanionique rapide donnant des diènes alcoylés en 1 et des furannes ou thiofènes substitués. La rétroramification est totale en série pyrannique et n'intervient pas dans les dérivés du furanne et du thiofène : dans ces deux cas, l'"aromatisation" des hétérocycles se produit beaucoup plus rapidement que la rétroramification.

Nous avons tenté en outre de préciser les mécanismes de ces transpositions dans les éthoxy-diènes linéaires par marquage isotopique.

PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation, séparation et identification des éthoxy-diènes linéaires ont déjà été décrites (cf. I et II).

1 — Préparation des diènes deutériés linéaires

CH₃ COOD — A 0,55 mole de D₂O, on ajoute, sous agitation, 0,555 mole d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé à 100° sous agitation pendant 6 heures à l'abri de l'humidité (50) (51). Le mélange ainsi obtenu est utilisé sans distillation.

CH₂D - CHBr CH₂Br — Le mode opératoire utilisé est décrit dans la référence (50). Le propène qui se dégage n'est pas liquéfié et distillé mais barbote directement dans un mélange de brome et de CCl₄. Après distillation, on obtient le dibromo propane 1 D avec un rendement de 80 % à partir de D₂O utilisée. Le taux de deutérioration déterminé par RMN est $\geq 98\%$.

Mélange CH₂D - CH = CH Br et CH₂ = $\begin{array}{c} \text{C} - \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2\text{D} \end{array}$ — L'enlèvement de BrH

a été réalisé au moyen du phénate de sodium comme dans le cas des bromopropènes non deutériés. Le rendement en bromo-propènes est de 80 % à partir du dibromopropène. Nous obtenons

1/3 bromo-2 propène

1/3 bromo-1 propène cis

1/3 bromo-1 propène trans

La séparation des bromo propènes 1 et 2 a été effectuée par distillation fractionnée avec une colonne à bande tournante.

Les bromo propènes obtenus sont deutériés à 90-95 %.

Sur les magnésiens des bromo propènes deutériés, on condense le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{OEt}$. Le composé obtenu est alors traité par une base (le tertiobutylate de potassium) dans le H.M.P.T. ou le D.M.S.O. et conduit aux éthoxy-diènes deutériés avec un rendement de 60 % environ.

2 — Préparation des composés hétérocycliques

a - Dihalogéno 2,3 tétrahydro-furanne, thiofène et pyranne

Ces composés sont obtenus aisément par action de Cl_2 sur l'hétérocycle saturé pour le furanne et le thiofène (52) et par addition de Cl_2 ou Br_2 sur le dihydropyranne.

b - Alcényl-2 halogéno-3 tétrahydro-furanne, thiofène et pyranne

Ils sont préparés par la méthode de Normant (4) en opposant un magnésien vinylique aux dérivés dihalogénés précédents.

c - Déhalohydratation des alcényl-2 halogéno-3 tétrahydrofuranne, thiofène et pyranne

On ajoute goutte à goutte 0,1 mole d'alcényl-2 halogéno-3 tétrahydro-furanne à une solution de 0,2 mole de tertiobutylate de potassium (22,4 g) dans 100 ml de DMSO à 70°. Après addition, on maintient le chauffage pendant 4 h à 70°. Après avoir laissé reposer une nuit, on filtre puis le mélange est distillé.

Les éthoxy-diènes sont des molécules riches en électrons π . Ils seront donc des substrats de choix pour les réactifs électrophiles.

C'est ainsi que nous envisagerons successivement :

- l'hydrolyse en milieu acide
- la réaction de Vilsmeier - Haack
- la réaction du dichlorocarbène
- la réaction de Diels et Alder

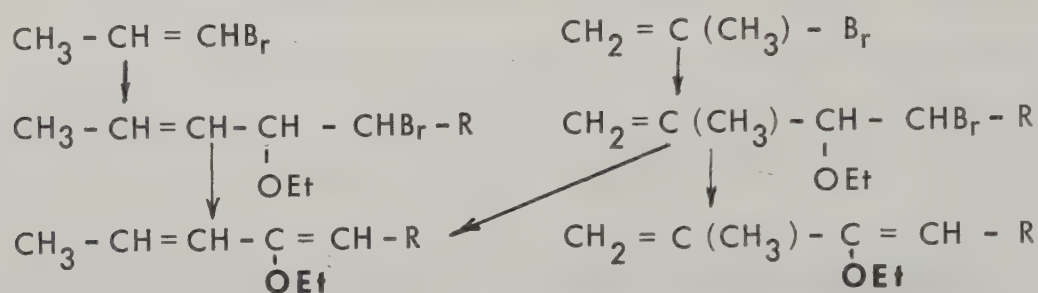
Les densités électroniques des éthoxy-diènes ont été calculées par ailleurs, et nous avons tenté, dans certains cas, de relier les charges portées par les carbones au rendement ou à l'orientation de la réaction.

4.1. — APPLICATIONS SYNTHÉTIQUES DES DIFFÉRENTES TRANSPOSITIONS

Les transpositions étudiées dans le chapitre précédent permettent de dégager des conditions expérimentales pour l'obtention des éthoxy-diènes avec des rendements convenables et à un état de pureté très satisfaisant. Nous rappellerons ici les principales applications synthétiques de ces transpositions.

4.1.1. — Application de la rétroramification

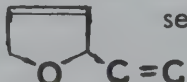
Le mélange des bromo -1 et -2 propènes, matières premières de la préparation des éthoxy-2 diènes est obtenu par enlèvement de $B_r H$ au dibromo -1,2 propane. Les bromo -1 et bromo-2 propènes doivent ensuite être séparés par distillation. La mise en évidence de la rétroramification permet d'utiliser du bromo-1 propène contenant un peu de bromo-2 et n'exige plus une séparation aussi complète des 2 composés isomères ; le composé ramifié redonne en effet le diène linéaire lors de l'enlèvement de $H B_r$.



4.1.2. — Application de la prototropie diène-1,3 $\rightleftharpoons$ diène-2,4

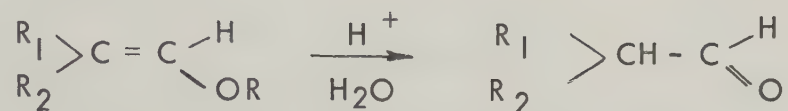
La synthèse du bromo -1 propène nécessite un certain nombre de manipulations qui peuvent être remplacées par l'utilisation d'halogénures d'allyle commerciaux. Le chlorure d'allyle conduit en effet au même mélange de composés diéniques éthoxylés que le bromo -1 propène.

4.1.3. — Aromatisation des hétérocycles saturés pentagonaux

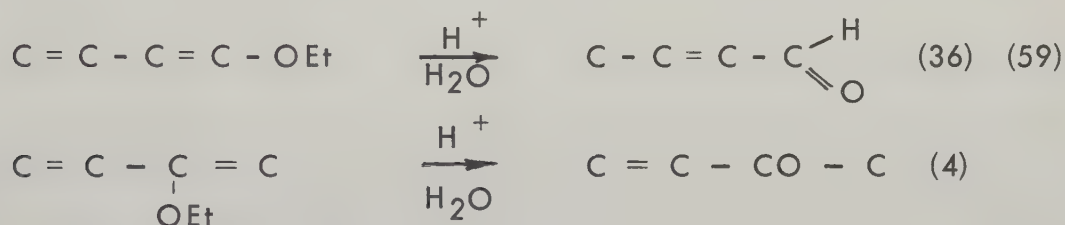
L'action des magnésiens vinyliques ou allyliques sur les dichloro tétrahydrofurannes et thiofènes conduit, après enlèvement de HCl , à des furannes et thiofènes alcoylés. La formation de composés non conjugués  serait peut-être évitée en employant, lors de la déchlorhydratation, un chauffage plus énergique qui favoriserait alors le réarrangement moléculaire.

4.2. — HYDROLYSE ; Synthèse de composés carbonylés éthyléniques deutériés -

L'hydrolyse acide de la fonction éther d'énol étudiée en particulier sur les éthers vinyliques du type



conduit aux aldéhydes saturés (53) (54) (55) (56). L'hydrolyse d'éthoxy - diènes-1,3 permet d'obtenir des cétones (4) ou des aldéhydes éthyléniques

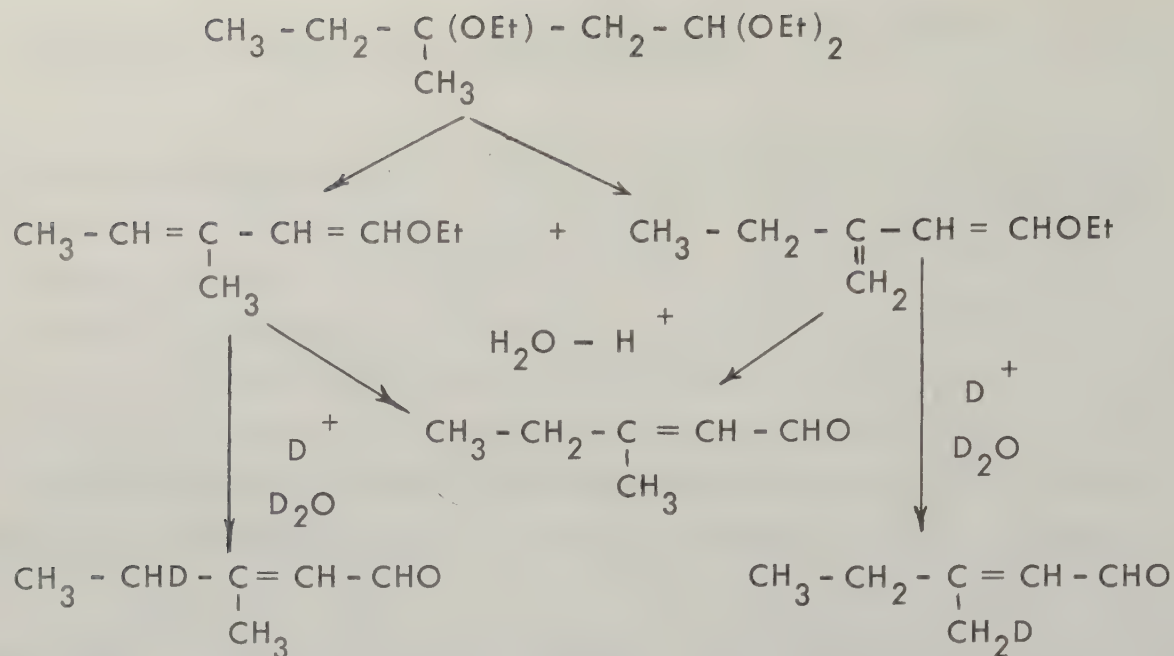


Le traitement acide des éthoxy ényne conjuguées les transforment soit en β dicétones, soit en cétones alléniques (32) (57) (58).

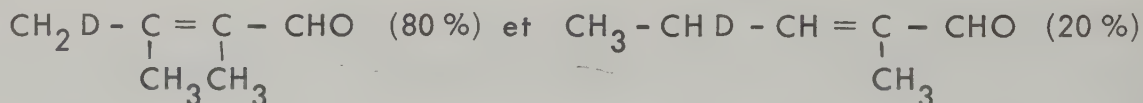
Nous avons envisagé la réaction d'hydrolyse des éthoxy diènes pour avoir une vérification chimique des transpositions observées lors des préparations de nos diènes. La caractérisation du site de deutériation dans la chaîne carbonée est un critère précieux de l'existence des transpositions. De plus, par hydrolyse à l'eau lourde, les éthoxy - diènes permettent l'obtention de dérivés carbonylés deutériés avec de bons rendements.

4.2.1. — Mise en évidence des différentes transpositions

a) Ainsi, lors de la pyrolyse des triéthoxyalcanes, il peut y avoir formation de deux éthoxy-diènes par enlèvement d'éthanol (cf. III - 1-1). Par hydrolyse du mélange, on ne met en évidence qu'un seul aldéhyde mais l'emploi de D_2O montre la formation de deux aldéhydes différents.



b) L'hydrolyse acide de l'éthoxydiène obtenu par pyrolyse du diméthyl -2,3 triéthoxy -1,1,3 butane conduit à deux aldéhydes :

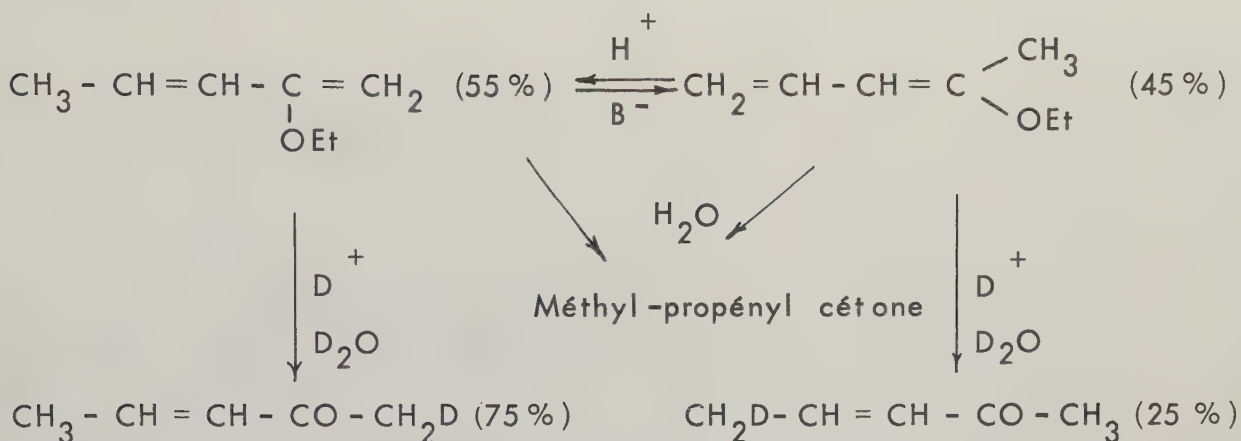


Ces deux aldéhydes correspondent aux deux diènes présents dans le mélange initial $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CHOEt}$ (80 %) et $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CHOEt}$ (20 %)

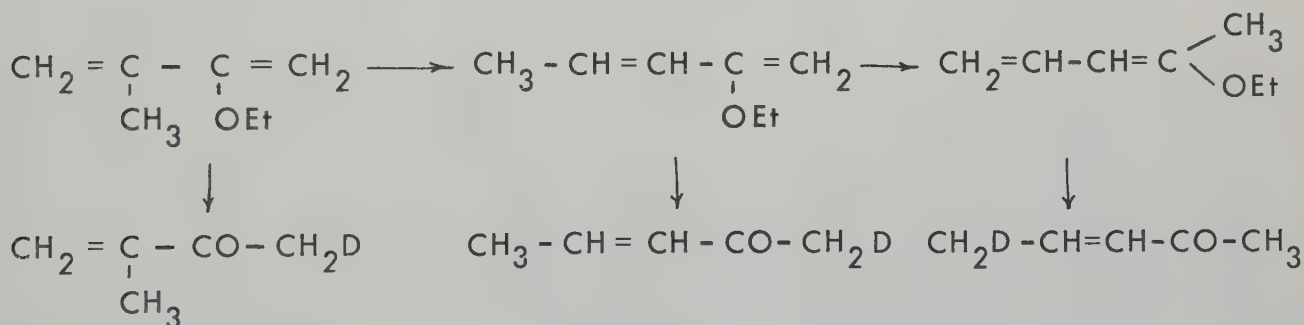
Il faut noter que les pourcentages de diènes de départ et d'aldéhydes restent dans le même rapport. La formation de deux aldéhydes éthyléniques confirme donc l'existence d'une rétroramification lors de la préparation, par pyrolyse, d'éthoxy - 1 diènes du type $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{R}}{\text{C}} = \text{CHOEt}$

c) La troisième transposition observée avec les éthoxy-2 diènes 1,3 est leur prototropie en éthoxy-2 diènes-2,4 lors de leur préparation. L'hydrolyse acide à l'eau ordinaire d'un tel mélange donne une seule cétone mais l'emploi de D_2O

conduit par contre à deux cétones qui diffèrent par la position de l'atome de deutérium.



On note que le diène transposé (45 %) redonne le diène de départ en milieu acide. Ce résultat est à rapprocher de ce qu'on obtient lors de la réaction de Vilsmeier - Haack avec ces mêmes composés. Un comportement analogue qui se manifeste avec le méthyl - 3 éthoxy - 2 butadiène - 1,3 a été vérifié par RMN et confirme l'existence d'une rétro-ramification en série éthoxy - 2 puisque l'on peut mettre en évidence 3 cétones deutériées.



4.2.2. — Synthèse de cétones deutériées

Lors de la préparation de l'éthoxy - 2 pentadiène - 1,3, l'emploi du tert.butylate de potassium dans l'alcool tert. butylique permet d'obtenir ce diène à peu près exempt (90 %) de produit de transposition. Par la suite, l'hydrolyse à D₂O conduira à la cétone deutériée $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{D}$: celle-ci ne contenant que peu de

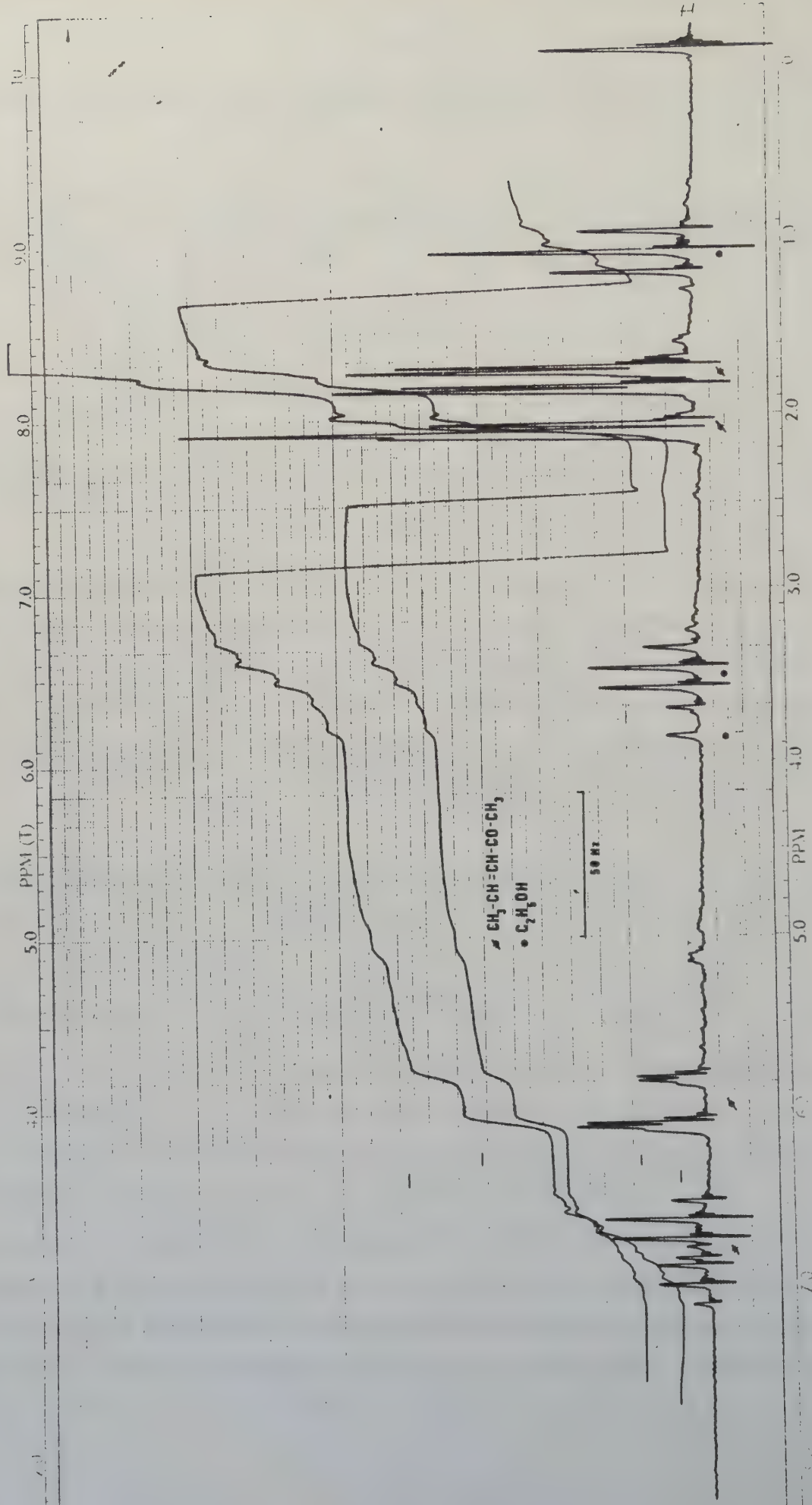


Fig. 8 -Spectre R.M.N. de $\text{CH}_2\text{D-CH=CH-C(=O)-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C(=O)-CH}_2\text{D}$ (60 MHz.)



Fig. 10 - Partie éthylénique $\text{CH}=\text{CH}$ du spectre fig. 8 .

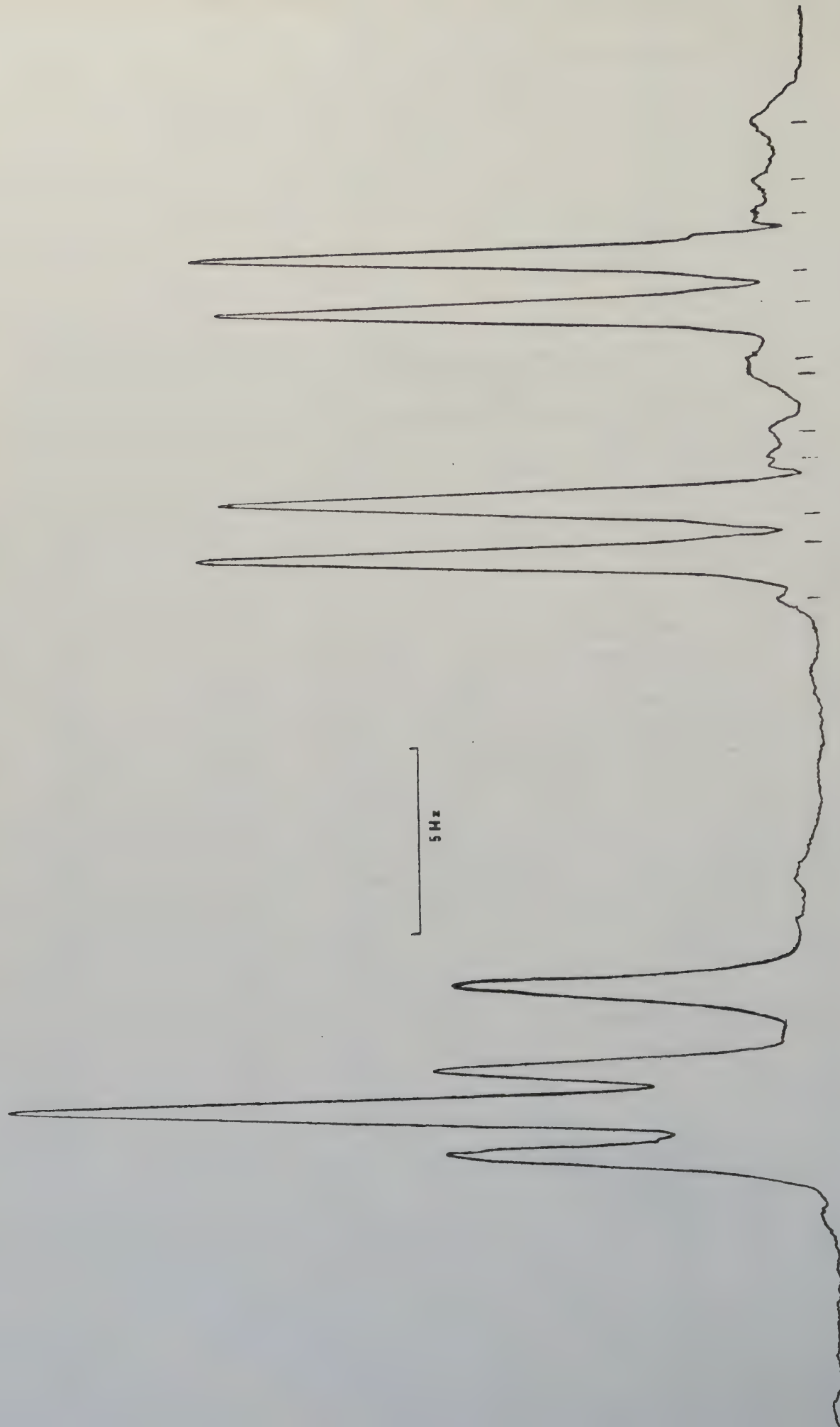


Fig. 9 - Partie CH_2D du spectre fig. 8 .

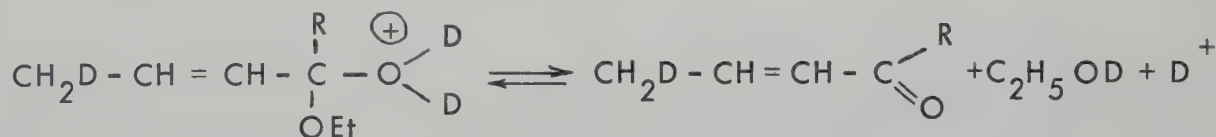
cétone isomère ($\approx 10\%$). Par contre, l'obtention de $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ pure semble plus difficile. En effet, lors de la préparation, le diène transposé se trouve présent dans le mélange à 60-65%. Une tentative de séparation chimique des deux isomères n'a pas été fructueuse : en faisant réagir sur le mélange brut l'acroléine (cf. IV-4) l'éthoxy-2 pentadiène-1,3 entre seul en réaction et est éliminé sous forme de cyclohexène substitué. L'éthoxy-2 pentadiène 2,4 ne réagissant pas est récupéré pratiquement pur. Toutefois, l'hydrolyse en milieu acide de ce diène redonne intermédiairement le composé de départ et on obtient encore les 2 cétones isomères.

La position de l'atome de deutérium dans les cétones obtenues est conforme à ce que l'on pouvait attendre (55).

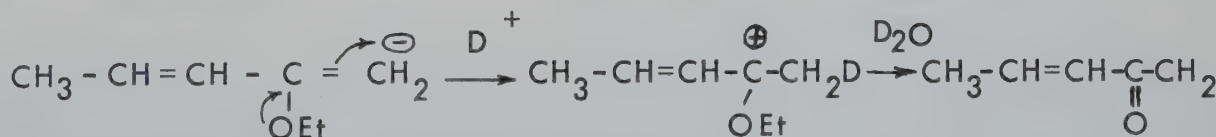
Dans les diènes possédant le groupe éthoxy sur le carbone 1 de la chaîne butadiénique, l'attaque de D^+ se fait sur le carbone négatif (carbone situé en bout de chaîne)



Cette première étape serait celle qui détermine la cinétique de la réaction, la deuxième (attaque par D_2O) étant plus rapide :



Lorsque le diène possède le groupe éthoxy sur le carbone 2, l'attaque de D^+ aura lieu sur le carbone voisin



sans participation de la seconde double liaison.

On peut remarquer que l'attaque de D^+ pendant l'hydrolyse et l'attaque du réactif de Vilsmeier $\left[\text{>N}-\text{CH}-\text{Cl} \right]^+ \text{OPOCl}_2^-$ se font de la même façon.

Les structures des différents composés carbonylés obtenus ont été déterminées par résonance magnétique nucléaire (36) (59) .

	$\delta_{\text{CH}_2\text{D}}$	Effet Isotopique	$J_{\text{CH}_2\text{D}}(\text{Hz})$	$J_{\text{CH-D}}(\text{Hz})$	Aspect du CH_2D
$\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	1,87 ppm	0,015 ppm	2,3	1	6 doublets (11)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{D}$	2,18	0,018	2,2		1 triplet (111)
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{\mid}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{D}$	2,30	0,016	2,2		1 triplet (111)
$\text{CH}_2\text{D}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\mid}{\text{C}}}=\underset{\text{CH}_3}{\underset{\mid}{\text{C}}}-\text{CHO}$	2,18		2,3		$\delta_{\text{CHO}} = 10,1 \text{ ppm}$
$\text{CH}_3-\text{CHD}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\underset{\mid}{\text{C}}}-\text{CHO}$	3,72				$\delta_{\text{CHO}} = 9,37 \text{ ppm}$

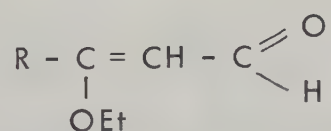
Tableau n° 31 — Paramètres RMN des composés obtenus par hydrolyse à D_2O d'éthoxy diènes -

4.3. — REACTION DE VILSMEIER-HAACK ; Synthèse de composés aminocarbonylés diéniques

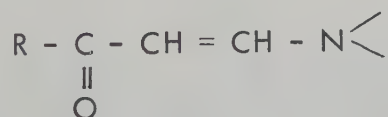
Les éthoxy-diènes, en tant qu'éthers de diénols, peuvent donner lieu à des réactions d'addition avec le réactif de Vilsmeier-Haack pour conduire à des aminoaldéhydes éthyléniques ou amino cétones éthyléniques selon les éthoxy-diènes de départ.

Cette réaction a déjà été étudiée dans le cas des éthers vinyliques, des cétales et des éthoxy-1 diènes-1,3 (1) (60) (61) et peut donner deux types de dérivés suivant le mode opératoire utilisé.

Lorsque l'on opère avec un excès de POCl_3 ou COCl_2 par rapport au diméthyl formamide (D.M.F.), le produit obtenu est un éther vinylique aldéhyde



Par contre, l'emploi d'un excès de DMF (2 moles) par rapport au POCl_3 (1 mole) conduit à l'amino aldéhyde ou amino cétone éthylénique



Les réactions effectuées sur les éthoxy-diènes ont été réalisées dans ces dernières conditions (excès de D.M.F.). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 32.

4.3.1. — Aminoformylation des éthoxy-2 pentadiène-2,4 et pentadiène-1,3.

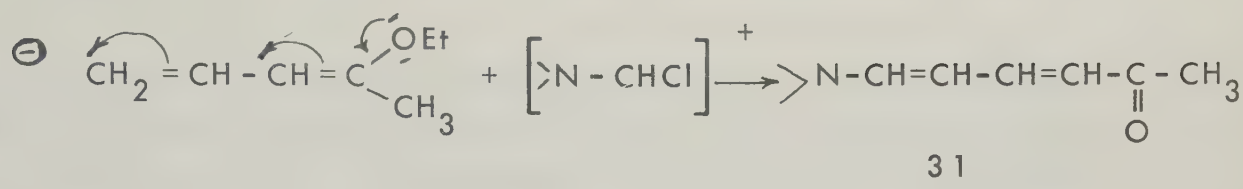
La formylation des éthoxy-1 diènes ayant déjà été étudiée, nous nous sommes bornés à faire réagir l'éthoxy-2 pentadiène-2,4 mis en évidence dans nos transpositions. Avec ce composé, l'attaque du réactif de Vilsmeier $\left[> \text{N}-\text{CHCl} \right]^+ \text{OPOCl}_2$

Produits de départ	Produits obtenus	Rd. *	Eb°/mmHg.	Géométrie
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}_3$	10 %	chromato.	Trans - Trans
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	10 %	120°/0,5	Trans - Trans 50 % Trans - Trans 50 %
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26 %	110°/0,2	cis
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}_3$ - triphénylbenzène	35 % 30 %	150°/0,5 F = 172°	cis + faible pourcentage de trans
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$	55 %	130°/0,4	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OEt})-\text{CH}_2-\text{OEt}$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	5 % 7 %	140°/0,3 75°/0,5	Trans Trans
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{S-Et})=\text{CH}-\text{C}(\text{S-Et})=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ - triphénylbenzène	20 % 60 %	130°/0,3 chromato.	

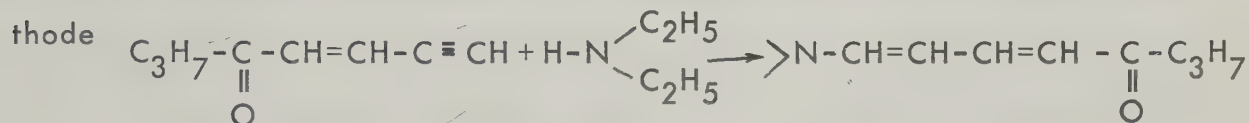
TABLEAU 32 - Action du complexe de Vilsmeier sur les éthoxydiènes et leurs précurseurs.

* Les rendements sont calculés à partir de l'éther vinylique ou de l'acétal de départ.

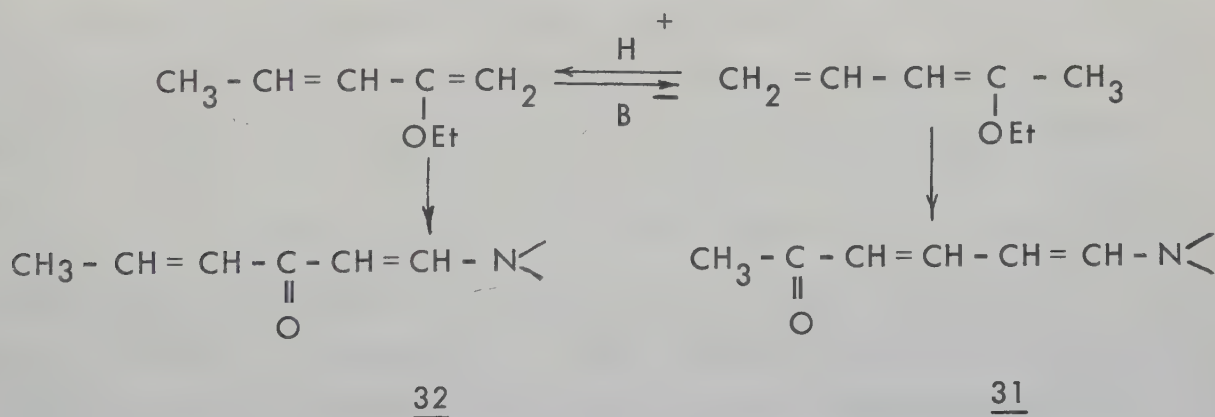
se fait sur le carbone vinylique placé en bout de chaîne et conduit à l'aminocétone biéthylénique 31 après hydrolyse basique.



Notons qu'un produit analogue a déjà été obtenu (62) mais par une autre méthode

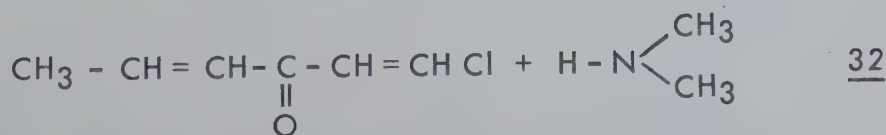


En plus de l'obtention de 31, on met en évidence une autre amino cétone 32. Les pourcentages de ces deux composés sont identiques (50 - 50 %). Le produit 32 correspond à l'action du complexe de Vilsmeier sur le produit normal (éthoxy-2 pentadiène -1,3). Il faut donc supposer que, dans le milieu très acide de la synthèse de Vilsmeier se produit une prototropie inverse de celle qui est observée lors de la préparation en milieu basique. Ce résultat est en accord avec le comportement de ces éthoxy-diènes en milieu aqueux acide.



On constate que lors de la réaction de l'éthoxy-2 pentadiène -1,3 c'est le carbone en β du groupe éthoxy qui réagit car il est porteur d'une charge négative.

Cette amino cétone 32 a également été préparée par action de la diméthylamine sur la chlorovinyl cétone (63) (64)



Les rendements de ces réactions restent faibles en général (10 %). Les produits obtenus ont été identifiés par leurs spectres de R.M.N. dans CCl_4 .

4.3.2. — Ethoxy-2 diènes-1,3 et précurseurs

Les différentes réactions envisagées sur les éthoxy-2 diènes-1,3 n'ont pas permis d'isoler de produits bien définis sauf pour l'éthoxy-2 pentadiène 1,3 qui donne l'amino cétone 32.

Avec les composés $\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_3$ et

$\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} - \text{CH}_2$, le réactif de Vilsmeier conduit à

des produits de polymérisation.

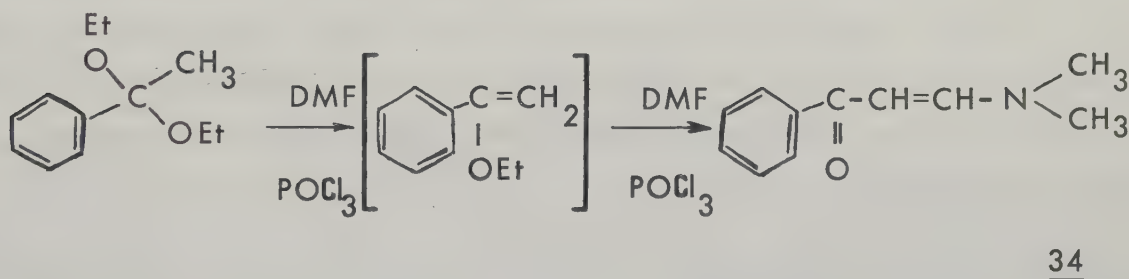
Arnold et Coll. ont montré que la synthèse de Vilsmeier pouvait se faire soit sur les éthers vinyliques soit sur les acétals précurseurs pour conduire au même aminoaldéhyde (61), l'acétal réagissant par l'intermédiaire de l'éther d'énol correspondant.

a) Les éthoxy-2 diènes-1,3 ne permettant pas d'obtenir les produits attendus du fait de leur instabilité en milieu acide (et sans doute à cause de l'instabilité des amino cétones de type vinylique $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} -$), nous avons envisagé la réaction du cétal diéthylénique de l'oxyde de mésityle. Avec ce composé, il a été possible de mettre en évidence la formation de l'amino cétone attendue

$> \text{N} - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 33. Toutefois, le rendement de cette réaction demeure encore faible: 26 %.

Il faut remarquer que les amino cétones 31 et 32 obtenues à partir des éthoxy-diènes existent sous la forme trans-trans (couplages RMN entre les protons éthyléniques de 12,5 et 15 Hz) tandis que l'amino cétone 33 se trouve sous la forme cis (le couplage CH=CH est de 8 Hz.). De même la diméthyl amino-3 phényl-1 propène-2 one - 1 34 obtenue par réaction du cétal de l'acétophénone existe presque exclusivement sous la forme cis : cet isomère maintenu un mois dans CCl₄ à température ambiante n'évolue pas.

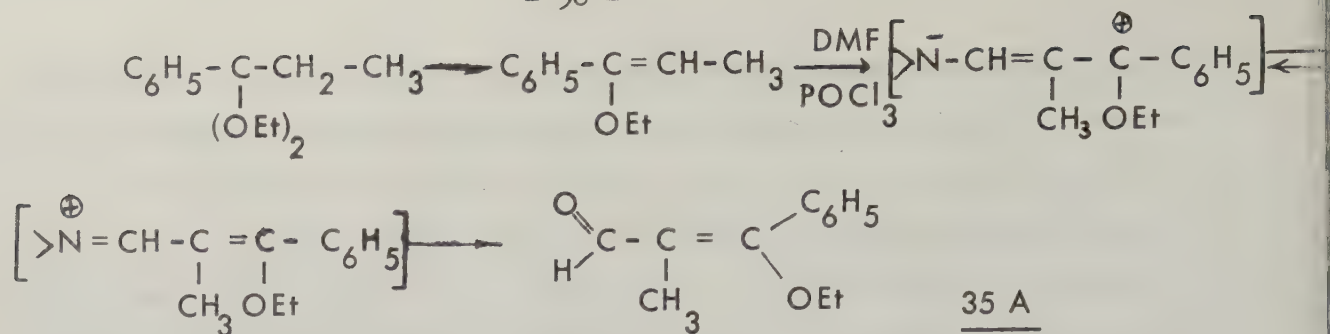
b) L'emploi du cétal diéthylique de l'acétophénone (précurseur d'un éthoxy - 2 diène) permet d'obtenir l'amino cétone 34 avec un rendement de 30 % .



Dans ce premier essai, le composé 34 de configuration cis est présent à 70 % dans le mélange (30 % de dérivé trans). La synthèse directe par action de la diméthylamine sur la chloro vinyl cétone donnait exclusivement l'isomère trans.

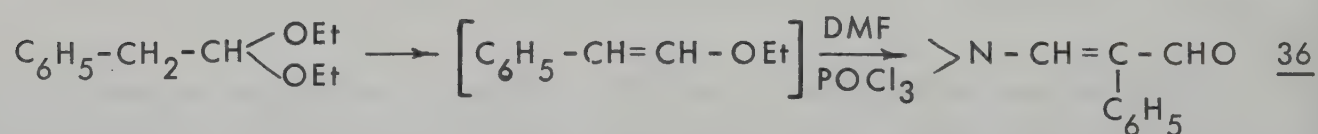
Un autre essai effectué sur cet acétal a permis d'isoler avec un rendement de 35 % l'amino cétone 34 exclusivement sous la forme cis ; en outre, on isole un composé cristallisé. L'analyse de ce composé indique qu'il ne contient que du carbone et de l'hydrogène. Le spectre de R.M.N. ne fait apparaître qu'un massif complexe entre 7,25 et 7,77 ppm correspondant à des groupes phényles. De plus, son point de fusion (172°) est identique à celui du triphényl benzène (Rendement 30 %).

c) La réaction du cétal de la propiophénone devait permettre l'obtention de l'amino cétone éthylénique (0,1 mole DMF et 0,05 mole POCl₃) mais en fait, le produit isolé et identifié par son spectre RMN est l'aldéhyde éthoxy vinylique 35 A.



Il semble donc que ce soit au stade du complexe intermédiaire que s'oriente la réaction. La présence d'un groupe méthyle favorisant la rupture de la liaison $\text{>N}=\text{C}$. Par traitement alcalin doux, il y a formation de l'aldéhyde éthoxylé et libération de diméthylamine. La comparaison des résultats obtenus lors de l'action du complexe de Vilsmeier sur les acétals de l'acétophénone et de la propiophénone met en évidence l'influence prédominante du CH_3 de la propiophénone dans l'orientation de la réaction : ce méthyle stabilise la fonction éther d'énol qui ne subit pas d'hydrolyse. Des composés analogues à 35 ont déjà été signalés par Arnold (61) (66).

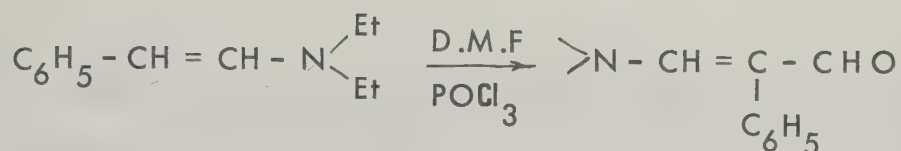
d) Dans les mêmes conditions, l'acétal diéthylique du phényl acétaldéhyde devait conduire à l'amino-aldéhyde éthylénique avec un bon rendement [Arnold obtient 87 % de phényl - 2 diméthyl amino - 3 propénal (61)]



Toutefois, lors de nos essais, il semble que l'on obtienne 36 mais avec un rendement faible (5 %). La R.M.N. permet de caractériser en plus du groupe C_6H_5 , un proton aldéhyde non couplé $\delta \simeq 8,95$ ppm, un singulet à 6,70 correspondant au proton voisin du groupe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et un autre singulet correspondant aux 6 protons des CH_3 sur l'azote $\delta = 2,57$ ppm. On peut remarquer que les protons des CH_3 résonnent vers les champs forts par rapport aux $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ de molécules ne comportant pas de substituants aromatiques $\text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ > N-CH=C(R)-CHO}$;

pour ces molécules dans lesquelles $R = H$ ou CH_3 , on a un déplacement chimique $\delta_{CH_3} = 2,92$ ppm et $3,07$ ppm. Cette variation de déplacement $\Delta \delta = 0,35 - 0,5$ ppm pourrait s'expliquer par une conformation trans (H et C_6H_5) de la molécule qui provoquerait un effet diamagnétique du cycle aromatique sur les $-N(CH_3)_2$.

Nous avons vérifié la structure du composé 36 par réaction du diéthyl-amino-styrène avec le réactif de Vilsmeier-Haack.



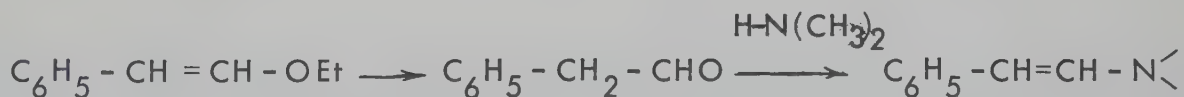
$$\delta_{CHO} = 8,93 \text{ ppm}$$

$$\delta_{CH = C} = 6,76 \text{ ppm}$$

A côté de cet amino aldéhyde éthylénique 36, nous avons isolé le diméthyl amino-styrène trans $C_6H_5 - CH = CH - N(CH_3)_2$, avec un rendement de 7 % (caractérisé par réaction avec $I CH_3$ et par son spectre R.M.N.).

$\delta_{[N(CH_3)_2]}$	$\delta_{(=CH-N)}$	$\delta_{(=CH-Ar)}$	δ Hz	
2,60 ppm	6,59	5,07	$\simeq 14$	CCl_4
2,63 ppm	6,65	5,11	13,9	$CDCl_3$ (65)

La diméthylamine libérée lors de l'hydrolyse de l'éther d'énol peut donner l'aminostyrène :

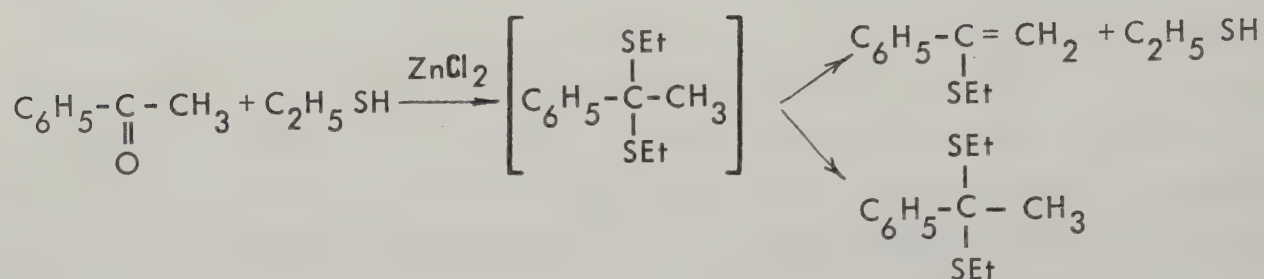


4.3.3. — Thioéthoxy diènes et précurseurs

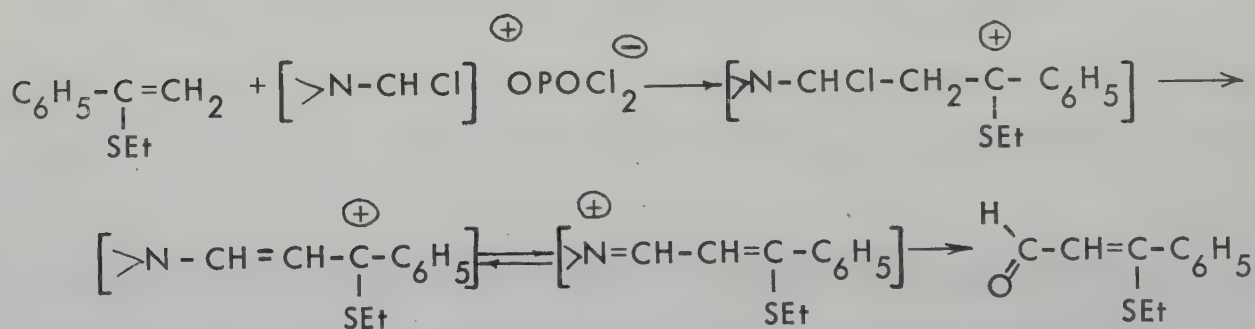
Par analogie avec les résultats précédents, on pouvait supposer que la synthèse de Vilsmeier conduirait à des amino-thioaldéhydes ou à des amino-thiones en faisant réagir les thioacétals d'aldéhydes ou de cétones.

Les thioacétals se forment très facilement par simple contact des réactifs en présence de chlorure de zinc mais sont plus difficiles à pyrolyser que leurs homologues oxygénés. Par contre, les cétals soufrés aromatiques semblent beaucoup moins stables puisque le thioéther vinylique se forme par simple distillation sous vide du thioacétal.

On obtient en fait un mélange contenant 30 % à 60 % de thioéther vinylique et 70 % à 40 % de thioacétal.



Sur le mélange obtenu lors de la distillation de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{SEt})_2-\text{CH}_3$, l'action du complexe $\text{DMF}-\text{POCl}_3$ (avec un excès de D.M.F.) ne conduit pas à l'aminothione éthylénique mais au thioéther aldéhyde par hydrolyse alcaline -



35 B

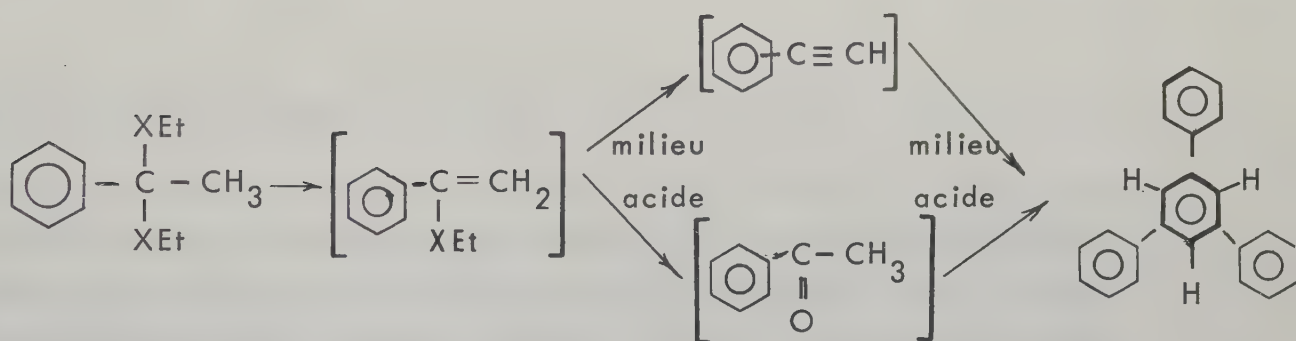
Un composé analogue 35 A a déjà été obtenu avec le cétal de la propiophénone (cf. 4-3-2)

Le remplacement d'un oxygène par un soufre dans les formes mésomères favorise la deuxième forme avec apparition d'une charge positive sur l'azote. L'hydrolyse par une solution de K_2CO_3 donne 35 B avec libération de diméthylamine.

On peut aussi isoler du triphényl benzène, comme dans le cas du cétal de l'acétophénone.

En milieu acide, le cétal ou le thiocétal réagissent par l'intermédiaire de l'éther vinylique avec perte d'alcool ou de thiol. Le triphényl benzène pourrait se former à partir de cet éther vinylique :

- soit par enlèvement d'une seconde molécule d'alcool et condensation de 3 moles de phényl acétylène formé (67);
- soit par hydrolyse redonnant la cétone de départ et condensation de 3 molécules d'acétophénone. (67)



Après distillation du composé 35 B, il reste dans le ballon un résidu important indistillable. Pour éviter la décomposition thermique, nous avons essayé de purifier le produit brut par une méthode plus douce. La chromatographie sur colonne d'alumine a donné de bons résultats :

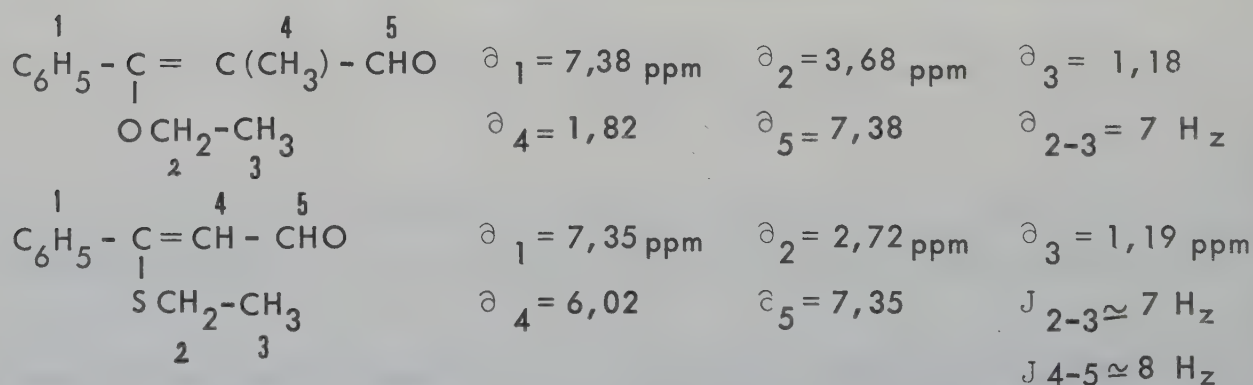
distillation : Rdt = 20 % et chromatographie : Rdt = 60 %.

Les composés obtenus par la réaction de Vilsmeier - Haack ont été analysés et identifiés par leur spectre de résonance magnétique nucléaire. Certaines valeurs ont déjà été publiées (63) (composés 32, 33 et 34 trans).

	δ_1 ppm	δ_2 ppm	δ_3 ppm	δ_4 ppm	δ_5 ppm	δ_6 ppm	J_{2-3} (Hz)	J_{4-5} (Hz)
$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	2,87	7,53	5,06	6,10	6,68	1,78	12,5	12,5
$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	2,82	6,75	5,04	7,20	5,71	2,05	12,5	15 $J_{3-4} = 1$
$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{ cis} \end{array}$	2,92	9,20	4,95	5,78	1,64	1,88	$\approx 8,3$	
$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & & \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{cis} \\ \text{trans} \end{array}$	2,73 2,88	8,60 7,64	5,22 5,65				8,3 12,4	
$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & & \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CHO} \end{array}$	2,57	6,70	/	8,95				

Tableau 33 — Paramètres R.M.N. des amino-cétones éthyléniques (CCl_4 $f=0,2$)

La valeur de la constante de couplage J_{2-3} est de 12,5 Hz pour les amino-cétones trans et de 8,3 Hz pour les amino-cétones cis. On a signalé des valeurs de 12,4 et 12,5 Hz pour J_{2-3} dans des composés voisins (68) (69).

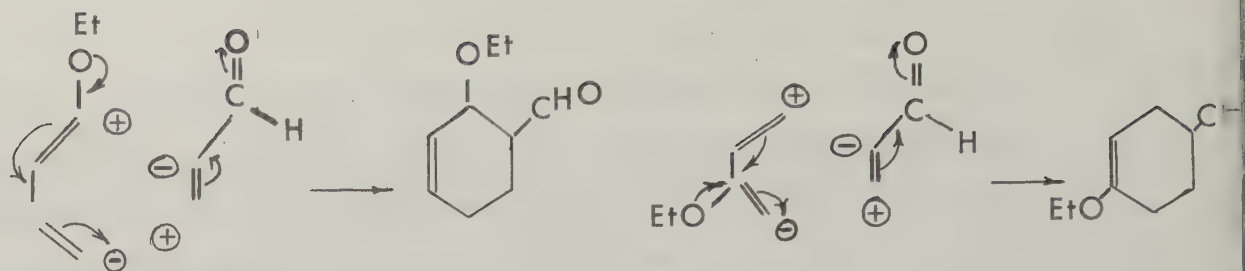


L'attaque électrophile du réactif de Vilsmeier ($\text{DMF} + \text{POCl}_3$) sur les éthoxy-diènes ou leurs précurseurs se fera sur les pôles de fortes densités électroniques. La différence de réactivité entre les éthoxy-1 diènes (1) et les éthoxy-2 diènes pourrait s'expliquer (en plus de l'instabilité de ces derniers) par la différence de polarité entre ces deux séries de composés (cf. II-1). La comparaison des charges théoriques calculées pour les éthoxy-1 et les éthoxy-2 diènes permettra peut-être de résoudre ce problème (100).

4.4. — REACTION de DIELS - ALDER : Synthèse de cyclohexènes substitués

Les réactions de synthèse diénique avec les alcoxy-diènes ont fait l'objet d'un certain nombre d'études en série butadiénique. Ainsi, les diènes alcoylés en 1 ont été condensés sur l'anhydride maléique (7) (70) à (75) et sur des dérivés acryliques (70) (76) à (79). De même, la condensation des alcoxy-2 butadiènes 1,3 a été réalisée sur des diénophiles dissymétriques du type acrylique (80) à (84). Les résultats deviennent beaucoup moins nombreux, voire inexistants si la chaîne diénique est substituée par des groupes alcoyles. En possession d'un assez grand nombre d'éthoxy-diènes diversement substitués, nous avons tenté de généraliser cette réaction.

Cette réaction dépend notamment de la place du groupement alcoxy dans la chaîne diénique et il a été montré que cette synthèse est souvent stéréospécifique. La condensation d'un éthoxy-1 diène avec l'acroléine conduit au dérivé ortho-disubstitué (80) et celle d'un éthoxy-2 donne le dérivé para substitué (82) (83). Ceci s'explique par les effets électroniques des deux molécules réagissantes.



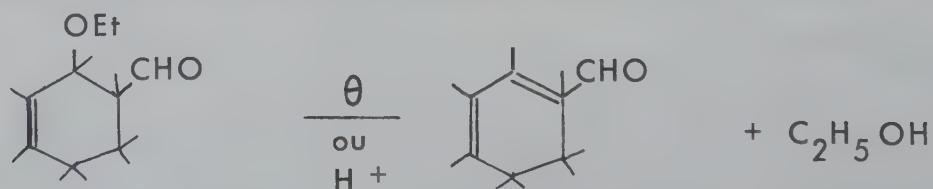
La réactivité des diènes est en relation avec les charges π portées dans ces molécules par la chaîne diénique mais il faut également tenir compte des effets stériques. Plusieurs configurations sont d'ailleurs possibles pour ces cyclohexènes disubstitués ; elles peuvent être mises en évidence par résonance magnétique nucléaire par l'intermédiaire du couplage entre le proton aldéhydique et le proton voisin.

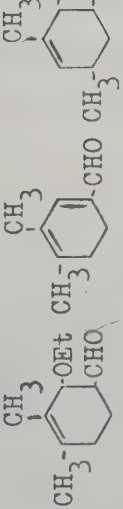
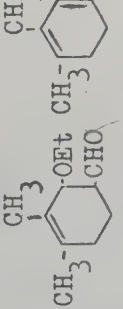
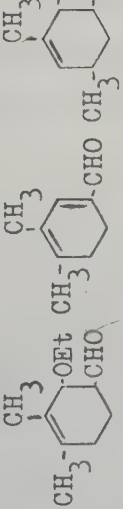
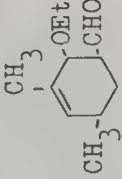
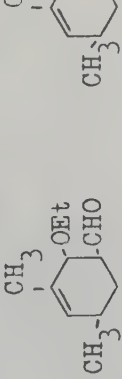
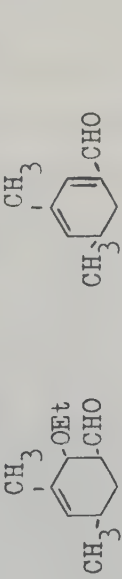
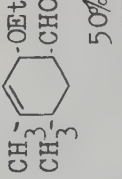
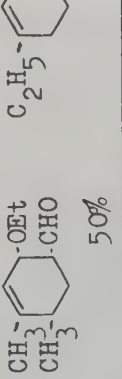
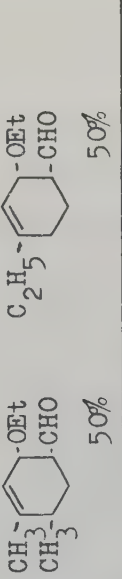
Nous avons opposé des éthoxy-diènes possédant des substituants variés au même diénophile (acroléine). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 34 et 35.

4.4.1. — Ethoxy - 1 diènes - 1,3

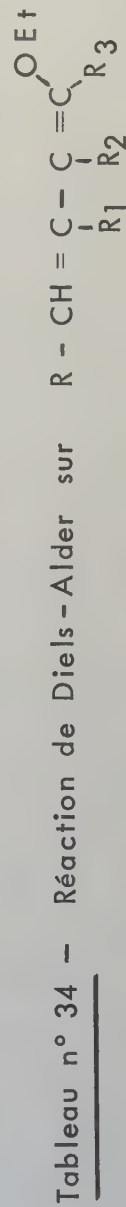
Avec les éthoxy-1 diènes - 1,3, l'obtention des éthoxy-2 tétrahydro - 1, 2, 5, 6 benzaldéhydes se fait avec de bons rendements (40 % - 60 %).

a) On peut remarquer que le groupement OEt situé en β de la fonction aldéhyde est extrêmement mobile et peut être éliminé par simple distillation sous vide ou en milieu acide sous forme d'éthanol (76) pour donner les dihydro - 5,6 benzaldéhydes.



R	R ₁	R ₂	R ₃			D ²¹ ₄	n ²¹ _D	calc.	RM Tr.	Eb °/mmHg	Rdt %	
H	H	H	H			1,009	1,4770	42,76	43,18	58 °/0,8	43	40
H	CH ₃	H	H			0,992	1,4704	47,38	47,35	67-68 °/0,7	60	41
H	CH ₃	CH ₃	H	80 %						70-72 °/0,7	40	42
CH ₃	H	CH ₃	H	20 %								
CH ₃	H	CH ₃	H							65-68 °/0,6	37	43
CH ₃	CH ₃	H	H	70 %						70-72 °/0,5	37	44
H	H	H	CH ₃		Aucun produit d'addition							

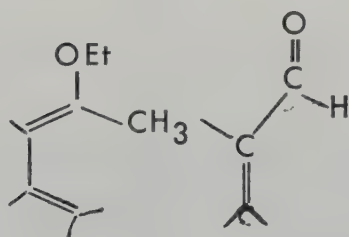
40	C ₁₃	H ₁₂	N ₄	O ₄	F = 187 °	calc.	C %	H %	N %
2,4-D.N.P.H.						Tr.	54,16	4,20	19,44
							53,24	4,33	20,39
41	C ₁₄	H ₁₄	N ₄	O ₄	F = 198 °	calc.	55,62	4,67	18,53
						Tr.	55,79	4,68	18,52



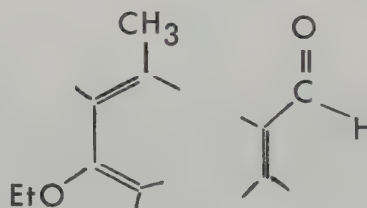
L'action de la dinitro-2,4 phényl hydrazine en milieu sulfurique sur ces éthoxy-tétrahydro benzaldéhydes conduit, avec perte d'éthanol aux D.N.P.H. des dihydro benzaldéhydes correspondants.

b) Les essais effectués avec l'éthoxy-2 pentadiène-2,4 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \underset{\text{OEt}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ ont été négatifs dans les conditions opératoires utilisées (chauffage 4 h à 70°) : le diène ne réagit pas et peut être récupéré. Un chauffage à 100° pendant 18 h ou en tube scellé à 100° pendant 3 h n'a pas permis d'isoler des composés bien définis. Un comportement analogue se manifeste avec l'éthoxy-3 hexadiène-3,5.

Les résultats de chromatographie en phase vapeur indiquent que la polarité de l'éthoxy-2 diène-2,4 est supérieure à celle de l'éthoxy-2 diène-1,3. On pouvait donc s'attendre à une réaction de synthèse diénique plus facile avec le premier diène dans le cas où seuls les effets électroniques interviennent. Le fait que l'éthoxy-2 pentadiène-2,4 ne réagisse pas alors que le pentadiène-1,3 réagit facilement serait dû à un encombrement stérique sur le carbone portant le OEt qui gênerait la réaction avec l'acroléine.

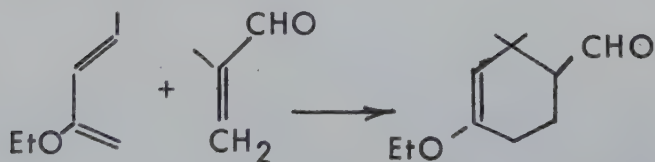


Attaque difficile

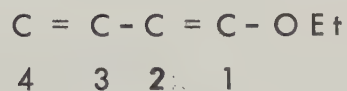


Attaque facile

Cette propriété a pu être utilisée pour la séparation des éthoxy-2 diènes-2,4 et éthoxy-2 diènes-1,3 (produits transposés et produits normaux) puisque ces derniers réagissent très facilement pour donner les éthoxy-4 tétrahydro-1,2,5,6 benzaldéhydes.



c) Le rendement de la réaction de Diels-Alder dépend étroitement de la polarité de la chaîne diénique, abstraction faite des effets stériques. Il est donc intéressant de comparer les rendements de réaction des éthoxy-1,3 diènes-1,3 avec les charges électroniques des différents carbones obtenues par des calculs théoriques (méthodes C.N.D.O. et Pariser-Parr-Pople) (86)



On suppose que la polarité dépend de la différence des charges des carbones 1 et 4, dans les conformations diéniques *S* cis.

Les charges π ont été calculées pour des conformations S trans. La conformation S cis a été envisagée pour l'éthoxy-1 butadiène-1,3.

	S cis		S trans	
Q (carbone)	cis	trans	cis	trans
Q (1)	0,990	0,990	0,970	0,966
Q (2)	1,052	1,052	1,081	1,083
Q (3)	0,997	0,997	0,975	0,997
Q (4)	1,017	1,013	1,045	1,040
Q (4) - Q (1)	0,027	0,023	0,075	0,074

On constate un comportement analogue dans les deux conformations avec une diminution des charges $Q_{(4)}$ et $Q_{(2)}$ dans la forme *S cis*, ainsi qu'un abaissement de $5 \cdot 10^{-2}$ pour la différence des charges $Q_{(4)} - Q_{(1)}$.

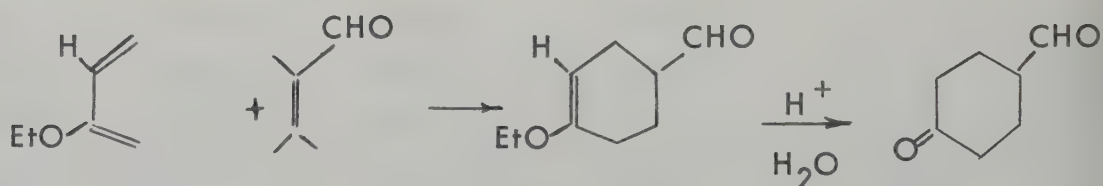
En appliquant ce résultat aux éthoxy-1 diènes substitués, nous aurons :

	$Q_4 - Q_1$		
	Forme S trans	Forme S cis	Rdt
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	0,074 - 0,075	0,027 - 0,023	43 %
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}$	0,11 - 0,093	$\xrightarrow{-0,05} 0,06 - 0,043$	60 %
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{OEt}$	0,072 - 0,073	$\xrightarrow{-0,05} 0,022 - 0,023$	40 %

Il apparaît donc que le rendement augmente avec la différence des charges portées par les carbones 1 et 4.

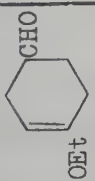
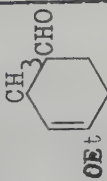
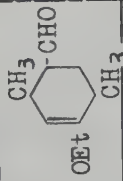
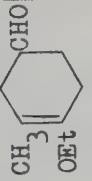
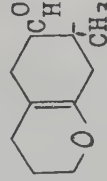
4.4.2. — Ethoxy-2 diènes-1,3

a) Les éthoxy-2 diènes-1,3 réagissent facilement sur l'acroléine.



Ces éthoxy-4 tétrahydrobenzaldéhydes se comportent comme des éthers d'énols et sont hydrosables en aldéhyde - cétone. La R.M.N. permet de mettre en évidence la disparition du proton éthylénique ainsi que la formation d'éthanol lors de l'hydrolyse.

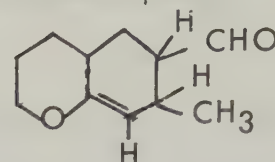
La dinitro-2,4 phényl hydrazine en milieu sulfurique réagit à la fois sur la fonction aldéhyde et sur la fonction cétone provenant de l'hydrolyse de l'éther d'énol par le milieu acide pour donner des bis D.N.P.H.

		E_b° / mmHg	D_{20}°	n_D^{20}	calc. - R_M - Tr.	Rdt %	
$CH_2 = CH - C(OEt) = CH_2$		67°/0,6	1,0220	1,4770	42,76 42,63	33 %	<u>45</u>
$CH_3 - CH = CH - C(OEt) = CH_2$		70-72°/0,8	0,9997	1,4762	47,38 47,49	90 %	<u>46</u>
$CH_3 - CH = CH - C(OEt) = CH - CH_3$		70°/0,6	0,9717	1,4705	52,00 52,38	44 %	<u>47</u>
$CH_2 = C(CH_3) - C(OEt) = CH_2$		70°-72°/0,7	0,9915	1,4742	47,38 47,69	58 %	<u>48</u>
		86°/0,7	1,0534	1,4982	49,80 50,20	37 %	<u>49</u>

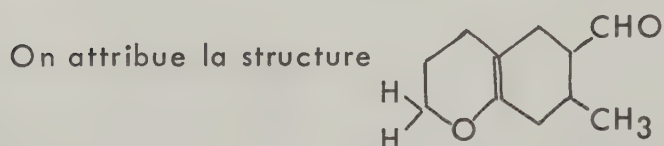
			C %	H %	N %
<u>45</u>	C ₁₉ H ₁₈ N ₈ O ₈	F = 229°	calc. Tr.		23,04 22,90
<u>46</u>	C ₂₀ H ₂₀ N ₈ O ₈	F = 245°	48,00 47,90	4,03 4,20	22,39 22,12
<u>47</u>	C ₂₁ H ₂₂ N ₈ O ₈	F = 225°	49,02 48,66	4,31 4,60	21,78 21,85
<u>48</u>	C ₂₀ H ₂₀ N ₈ O ₈	F = 202°	calc. Tr.		22,39 22,54
<u>49</u>	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₉	F = 80°	49,46 51,61	4,70 5,24	20,06 19,89

Tableau n° 35 - Constantes Physiques et analyses des composés d'addition de Diels - Alder sur les éthoxy-2 diènes et de leurs 2,4 DNPH.

b) En série hétérocyclique, le cycle pyrannique 49 ne conduit pas au composé attendu car la R.M.N. n'indique aucun proton éthylénique.

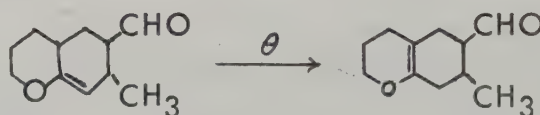


On met par contre en évidence, outre 1 proton aldéhyde et 1 groupe CH_3 couplé avec un CH, un triplet $\delta = 231 \text{ Hz}$ dû au CH_2 en α de l'oxygène et un massif complexe compris entre 85 et 155 Hz correspondant à 10 protons.

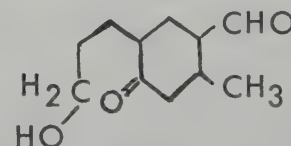


à ce composé et il semble exclu

que cette réaction se fasse pas l'intermédiaire de $\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$. En effet, la molécule diénique se présente sous une forme S trans bloquée qui ne permet pas la synthèse de Diels-Alder. Il pourrait s'agir d'une transposition thermique faisant passer la double liaison exocyclique à l'intérieur du cycle.



Lors de la réaction de la dinitro-2,4 phénylhydrazine en milieu acide, il semble qu'il y ait ouverture du cycle pyrannique pour donner qui conduit à une bis D.N.P.H.

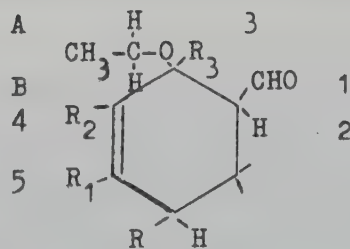


4.4.3. — Stéréoisomérisation des cyclohexènes

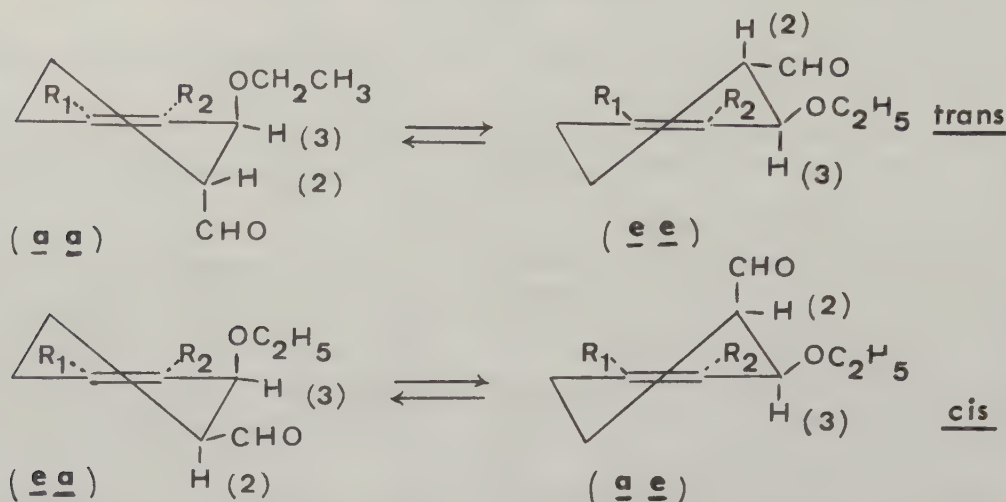
La configuration des cyclohexènes préparés par synthèse diénique peut être déterminée par R.M.N. Nous envisagerons successivement les cyclohexènes obtenus à partir des éthoxy-1 diènes-1,3 et à partir des éthoxy-2 diènes-1,3.

R	R ₁	R ₂	R ₃		δ_{CHO} 1	δ_{R_3} 3	δ_{R_2} 4	δ_{R_1} 5	$\delta_{\text{CH}_2\text{A}}$	$\delta_{\text{CH}_2\text{B}}$	J ₁₂	J ₃₂	J ₃₄
H	H	H	H	80 % 20 %	9,724 9,741	4,166	5,900 ↔	5,900	3,636	3,496	0,9 1,4	4	4
H	CH ₃	H	H	80 % 20 %	9,661 9,675	4,133	5,633 5,466	1,700	3,583	3,433	0,7 1,2	4	4 4
H	CH ₃	CH ₃	H	75 % 25 %	9,700 9,633	3,966	1,633 ↔	1,750	3,550	3,550	1,4 ≈ 1	3,5	- -
CH ₃	H	CH ₃	H	75 % 25 %	9,666 9,616	3,916		5,333	3,574	3,524	1,3 0,7	3,7	- -
CH ₃	CH ₃	H	H	50 %	9,616	4,100	5,683 ↔	1,716	3,755	3,544	0,9	3,5	≈ 3,2
H	C ₂ H ₅	H	H	25 % 25 %	9,666 9,683	4,100	5,616 ↔	1,100	3,755	3,544	1 1,3	3,5	≈ 3,2
4 5	CH ₃ CH ₃		1		9,366	6,500					J ₁₋ = 0		
4 5	CH ₃ H		1		9,416	6,516		5,75			J ₁₋ = 0		1,3

TABEAU 36 - Paramètres R.M.N. de
(Solvant CCl₄ f ≈ 0,1)
(δ en ppm.- J en Hz.)



a) Configuration des éthoxy-2 tétrahydrobenzaldéhydes. Ces composés possèdent vraisemblablement la conformation demi-chaïse et peuvent exister sous deux configurations diastéréoisomères cis et trans.



Chaque diastéréoisomère est en fait en équilibre conformationnel $\underline{aa} \rightleftharpoons \underline{ee}$ pour le trans et $\underline{ea} \rightleftharpoons \underline{ae}$ pour le cis qui peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre.

Les configurations de cycles saturés peuvent être déterminées par l'intermédiaire des couplages $^3J \text{ H} \sim \text{H}$ entre deux protons du cycle (99). On sait qu'à une disposition $\underline{ee}$, $\underline{ea}$ ou $\underline{ae}$ de ces deux protons voisins correspond un angle dièdre de 60° environ et donc un couplage faible (2 à 5 Hz selon l'électronégativité des substituants). Des protons $\underline{aa}$ par contre seront plus fortement couplés (angle dièdre de 180°) et on observera $^3J = 7$ à 10 Hz.

Les couplages $^3J \text{ H} \sim \text{H}$ entre un proton du cycle et le proton de la fonction aldéhyde ont aussi été utilisés comme critères conformationnels (85). Un groupe CHO axial est plus faiblement couplé (0,7 à 1,0 Hz) avec le proton du cycle qu'un CHO équatorial (1,2 à 1,8 Hz).

Enfin, on peut aussi utiliser, mais avec précaution, des considérations de déplacement chimique par anisotropie magnétique.

On observe, sur les spectres RMN, des signaux appartenant aux deux diastéréoisomères A et B.

Si $R_2 = H$, A est l'isomère le plus abondant et les paramètres RMN sont les suivants (cf. tableau 36)

A (80 %)	$^3J_{H_3-H_2} = 3,5 \text{ à } 4 \text{ Hz}$	$^3J_{H_2-CHO} = 0,7 \text{ à } 1,0 \text{ Hz}$	$\delta_{H_3} = 4,10 \text{ à } 4,16 \text{ ppm}$
B (20 %)	non visible *	1,2 à 1,4 Hz	non visible *

Si on ne considère que les couplages, ces résultats peuvent s'interpréter de deux façons :

$$I \left\{ \begin{array}{l} A : \text{cis} \quad (CHO \underline{a} \text{ et } OC_2H_5 \underline{e}) \\ B : \text{trans} \quad (CHO \underline{e} \text{ et } OC_2H_5 \underline{e}) \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad II \left\{ \begin{array}{l} A : \text{trans} \quad (CHO \underline{a} \text{ et } OC_2H_5 \underline{a}) \\ B : \text{cis} \quad (CHO \underline{e} \text{ et } OC_2H_5 \underline{a}) \end{array} \right.$$

Si $R_2 = CH_3$ on observe (cf. tableau 36)

A' (75 %)	$^3J_{H_3-H_2} = 3,5 \text{ à } 3,7 \text{ Hz}$	$^3J_{H_2-CHO} = 1,7 \text{ à } 1,4 \text{ Hz}$	$\delta_{H_3} = 3,92 \text{ à } 3,97 \text{ ppm}$
B' (25 %)	non visible *	= 0,7 à 1 Hz	non visible *

et il en résulte aussi deux possibilités

$$I' \left\{ \begin{array}{l} A' : \text{cis} \quad (CHO \underline{e} \text{ et } OC_2H_5 \underline{a}) \\ B' : \text{trans} \quad (CHO \underline{a} \text{ et } OC_2H_5 \underline{a}) \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad II' \left\{ \begin{array}{l} A' : \text{trans} \quad (CHO \underline{e} \text{ et } OC_2H_5 \underline{e}) \\ B' : \text{cis} \quad (CHO \underline{a} \text{ et } OC_2H_5 \underline{e}) \end{array} \right.$$

On pourrait retenir la solution II car la répulsion électronique entre les atomes d'oxygène favoriserait une conformation $\underline{a} \underline{a}$ de préférence à $\underline{a} \underline{e}$ ou $\underline{e} \underline{e}$.

Lorsque $R_2 = CH_3$, la solution I' est à retenir car l'interaction stérique entre CH_3 et OC_2H_5 ($\underline{e}$) défavorise l'existence de OC_2H_5 en ($\underline{e}$), les interactions électroniques étant sensiblement les mêmes dans I' et II'. Des études en fonction de la température sont en cours pour tenter de résoudre définitivement ce problème en vérifiant notamment les critères stéréospécifiques de Buchanan (85).

* Les signaux du proton 3 sont vraisemblablement masqués par ceux du groupe OCH_2CH_3 non équivalent : $J_{AB} = 9 \text{ Hz}$ et $\Delta\nu = 0 \text{ à } 12,6 \text{ Hz}$.

		%	δ_{CHO} ppm	$J_{\text{CHO-H}}$ Hz	δ_3 ppm	$J_{3\text{H-H}}$ Hz	$J_{3\text{H-H}}$ Hz	δ_{CHO} ppm	Hydrolyse $J_{\text{CHO-H}}$ Hz	%
<u>45</u>		95 5	9,616 9,608	0,5 - 0,6 1,3	4,53	2,5	3,3	9,716	$\approx 0,5$	100
<u>46</u>		70 10 20	9,666 9,616 9,724	$\approx 0,5$ 1,5 ≈ 1	4,58	4,5		9,85 9,75	$\approx 0,5$ 1,3	75 25
<u>47</u>		80 20	9,70 9,64	0,6 1,5	4,63	5,5				
<u>48</u>		100	9,624	0,6	δ_{CH3} 1,53	$J_{\text{CH3-H}}$ 0,75	$J_{\text{CH3-H}}$ 1,5	9,78	$\approx 0,5$	100
<u>49</u>		80 20	9,650 9,566	0,6 1,3	$\delta_{\text{CH3}} = 0,95$ $\delta_{\text{CH2}} (0) = 3,85$		$J_{\text{CH3-H}} = 6,5$			

Tableau n° 37 - Paramètres R.M.N. des composés obtenus par réaction de Diels - Alder sur les éthoxy - 2 diènes et des produits d'hydrolyse.

b) Configuration des Ethoxy-4 tétrahydro-1,2,5,6 benzaldéhydes.

L'analyse des spectres RMN de ces cyclohexènes est très complexe et la valeur de $^3J_{H\sim H}$ des protons cycliques n'a pas pu être déterminée. Par contre, le couplage $^3J_{H\sim H}$ entre le proton aldéhydique et le proton du cycle peut être mesuré.

Lorsqu'il ne peut pas y avoir de diastéréoisomères, on observe $^3J \approx 0,5 \text{ à } 0,6 \text{ Hz}$ et on en déduit une conformation axiale pour CHO. Dans les autres cas, on note pour l'isomère abondant (70 à 80 %) $^3J_{CHO - \text{cycle}} = 0,5 \text{ à } 0,6 \text{ Hz}$ et pour le produit minoritaire $^3J_{CHO - \text{cycle}} = 1,3 \text{ à } 1,5 \text{ Hz}$. L'attribution d'une configuration sur cette seule base est très délicate, mais on peut proposer :

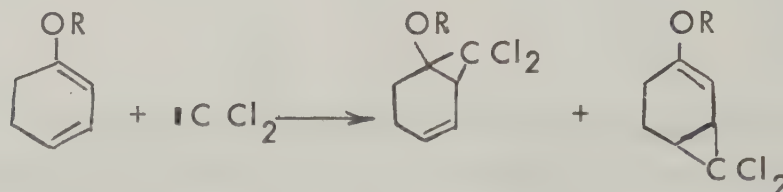
produit majoritaire cis (CHO <u>a</u> et CH ₃ <u>e</u>)	par analogie avec les résultats précédents.
produit minoritaire trans (<u>e</u> <u>e</u>)	

La réaction de Diels-Alder sur les éthoxy-diènes permet l'obtention de cyclohexènes substitués. Nous avons montré que la réactivité des diènes dépend des charges π portées par les carbones en négligeant les effets stériques. L'importance de l'encombrement stérique a pu cependant être mis en évidence dans $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OEt}$ qui ne donne pas de réaction et est ainsi séparé du diène isomère $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OEt})=\text{CH}_2$. Enfin, la R. M. N permet d'identifier les différentes configurations des cyclohexènes.

4.5. — REACTION DU DICHLORO-CARBENE : Synthèse d'éthoxy-cyclopropanes éthyléniques -

L'addition de carbènes sur les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ a été largement utilisée pour la préparation de cyclopropanes. Lorsque le carbène réagit sur un composé diénique conjugué, deux additions sont théoriquement possibles mais l'attaque se fait préférentiellement sur la double liaison la plus substituée (87) (88) (89) (90). De même, la réaction des dihalogéno carbènes sur les éthers vinyliques conduit à des dihalogéno-alcoxy-cyclopropanes (91) (92) (93) (94).

Ces résultats étendus à la série des éthoxy-diènes doivent permettre l'obtention de dérivés cyclopropaniques éthyléniques. C'est ainsi que l'alcoxy-1 cyclohexadiène -1,3 réagit avec le dichloro carbène pour donner les deux cyclopropanes attendus (95)



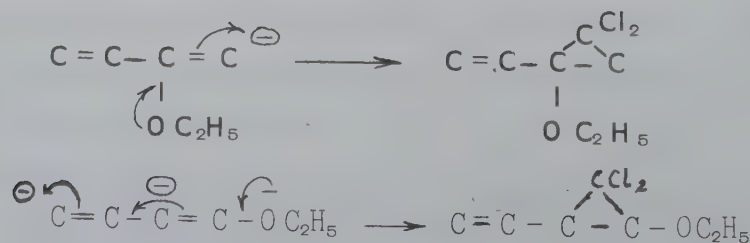
Il est en outre intéressant de comparer la réactivité des diènes conjugués portant le groupement O C₂H₅ soit sur le carbone 1 soit sur le carbone 2.

4.5.1. — Résultats

Les diènes éthoxylés en 2 donnent de meilleurs rendements en produits d'addition (35 %) que les éthoxy-1 diènes (10 %). Il se peut d'ailleurs que les éthoxy-1 diènes réagissent facilement avec le dichloro carbène mais les produits formés seraient instables et se décomposeraient par effet thermique. Dans ces réactions on observe en effet la présence abondante de produits fortement condensés. Les composés obtenus par action du dichloro carbène sur les éthoxy-diènes sont indiqués dans le tableau 38.

4.5.2. — Discussion :

Les carbènes sont très électrophiles et recherchent les pôles de forte densité électronique. C'est ainsi que l'effet mésomère donneur E⁺ du groupe éthoxy favorise une attaque sur le carbone éthylénique en β de ce groupement.



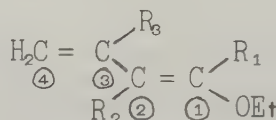
	Eb°/mmHg.	D ₄ ²⁰	Rdt.	
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	30/0,6		30 %	<u>50</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	81-82/19	1,131	37 %	<u>51</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	88/20	1,131	40 %	<u>52</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	80/20	1,065	33 %	<u>53</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{O}-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$				<u>54</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	50/0,4		13 %	<u>55</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH} - \text{O}-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$				<u>56</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{O}-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			16 %	<u>57</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \quad \text{Cl}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{O}-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \end{array}$				<u>58</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \quad \text{Cl}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{O}-\text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	80/0,6		10 %	<u>59</u>

TABLEAU 38 - Produits obtenus par action du dichlorocarbène sur les éthoxy-diènes

La présence d'un CH_3 sur une double liaison favorise également l'attaque sur cette double liaison. Avec l'isopène, l'addition se fait à 64 % sur la double liaison portant le méthyle (88).

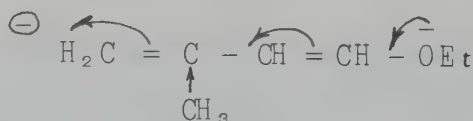
a) Éthoxy-1 diènes - 1,3

La position du substituant méthylé semble avoir un effet prépondérant sur l'orientation de la réaction. On remarque également que les éthoxy-1 diènes 1,3 engendrent la formation de composés bicycliques par addition du dichloro carbène sur les deux doubles liaisons.



Substituants	addition sur la double liaison
$\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H} \quad \text{R}_1 = \text{CH}_3$	1-2
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$	1-2 et 3-4 $\Rightarrow$ bicyclopropane
$\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H} \quad \text{R}_2 = \text{CH}_3$	1-2
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H} \quad \text{R}_3 = \text{CH}_3$	3-4 et 1-2 $\Rightarrow$ bicyclopropane

Dans les 3 premiers exemples, l'addition se fait sur la liaison 1-2 la plus substituée, avec attaque simultanée de la liaison 3-4 dans le cas de l'éthoxy-1 butadiène-1,3. Lorsque le substituant CH_3 se trouve porté par le carbone 3, l'attaque se produit de façon préférentielle sur la double liaison 3-4.



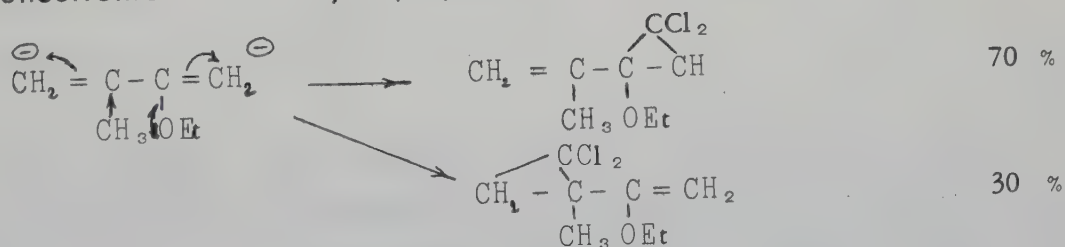
Nous avons tenté de relier cette réactivité aux charges π calculées par les méthodes CNDO et P.P.P. (86)

		cis	trans
Ethoxy - 1 butadiène - 1,3	Q (2)	1,0806	1,0804
	Q (4)	1,0406	1,0395
Méthyl - 2 Ethoxy - 1 butadiène	Q (2)	1,0526	1,0508
	Q (4)	1,035	1,0336
Méthyl - 3 Ethoxy - 1 butadiène	Q (2)	1,0812	1,085
	Q (4)	1,0771	1,076

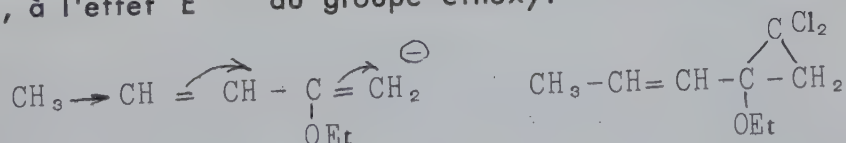
Il apparaît donc que l'attaque préférentielle du CCl_2 se fera sur le carbone 2. Dans le cas du dérivé méthylé en 3, l'attaque sur le carbone 4 pourrait s'expliquer par les valeurs voisines des charges sur C_2 et C_4 et une approche plus difficile sur le carbone 2.

b) Ethoxy - 2 diènes - 1,3

Les éthoxy-2 diènes possédant un substituant CH_3 pourront donner lieu à la formation concurrente de deux cyclopropanes.



Toutefois, avec l'éthoxy-2 pentadiène-1,3, il n'y a formation que d'un seul cyclopropane. L'effet donneur I^+ du CH_3 s'ajoute, par suite de la conjugaison de la molécule, à l'effet E^+ du groupe éthoxy.

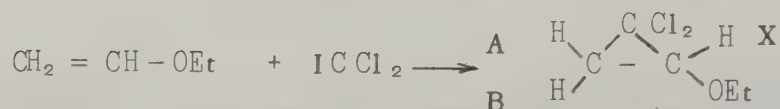


La présence d'un méthyle ramifié a par contre un effet contraire à celui du OEt. Dans ce cas, l'addition peut se faire sur la double liaison 3-4 par attaque du carbone 4. L'effet donneur du groupe éthoxylé étant plus important que celui du CH₃, la réaction donnera en majorité le cyclopropane sur la liaison 1-2.

c) Etude configurationnelle par R.M.N.

Les différents produits obtenus lors de l'addition du dichloro carbène sur les éthoxy-diènes sont identifiés par leur spectre de RMN (Tableau 39).

Pour pouvoir comparer nos résultats et déterminer les configurations des dichloro cyclopropanes substitués, nous avons fait réagir l'éther de vinyle et d'éthyle :



Dans un tel composé, les 3 protons du cyclopropane se présentent en R. M. N sous forme d'un spectre ABX. L'analyse d'un tel système donne les résultats suivants (en Hz par rapport au T. M. S. comme référence interne) ; nous indiquerons entre parenthèses les valeurs données par Graham (93) dans les mêmes conditions.

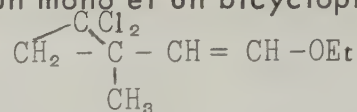
$\nu_X =$	210 Hz	(208,8)	$J_{AX} =$	7,95 Hz	(8,25)
$\nu_A =$	95,8	(90,5)	$J_{BX} =$	5,25	(5,27)
$\nu_B =$	86,7	(81,6)	$J_{AB} =$	-8,3	(-8,09)

Les valeurs des constantes de couplages J_{AX} , J_{BX} et J_{AB} sont en accord avec les données théoriques ou expérimentales. (93) (96) (97). Le couplage géminé J_{AB} soit être négatif tandis que J_{AX} et J_{BX} sont positifs. Dans ces molécules, les angles $\text{H}_X - \text{C} - \text{C} - \text{H}_A$ et $\text{H}_X - \text{C} - \text{C} - \text{H}_B$ sont pris respectivement égaux à 0° et 144° ce qui laisse prévoir a priori des couplages $J_{BX} \text{ trans} = 5,9 \text{ Hz}$ et $J_{AX} \text{ cis} = 8,2 \text{ Hz}$. Les valeurs moyennes observées (96) dans les cyclopropanes varient entre 7 et 12 Hz pour un couplage cis, de 4 à 8 Hz pour le couplage trans et de -4 à -7 Hz pour le couplage géminé J_{AB} .

	δ_{2A}	δ_{2B}	δ_{3A}	δ_{3B}	δ_4	δ_{5A}	δ_{5B}	J_{2A-2B}	J_{3A-3B}	J_{4-5A}	J_{4-5B}	J_{5A-5B}
<u>50</u>	3,55	3,64	1,72	1,61	5,91	5,47	5,45	$\simeq 9$	8,5	17,25	9,45	2,7
<u>51</u>	Massif à $\simeq 3,66$		H 1,83	CH3 1,12	Massif ABC entre 5,20 et 6,20				7			
<u>52</u>	3,41	3,62	1,66	1,59	5,59	H 5,92	CH3 1,84	$\simeq 9$	8,2	15,5	-1,5	6,5
<u>53</u>	3,31	3,49	1,73	1,52	1,90	5,0	5,15	$\simeq 9$	$\simeq 8$	0,8-0,9	1,45	1,45
<u>54</u>	$\delta_2 = 3,74$		$\delta_3 = 4,04$		1,49				0			
<u>55</u>	Non-équivalence centrée à 3,60				6,82	5,65	5,78		J_{3-4} 10,2	9,2	16,4	1,8
<u>56</u>	Non-équivalence centrée à 3,58				7,20	5,75	5,90			11	17	$\simeq 2$
<u>57</u>	$\delta_2 = 3,71$		$\delta_3 = 6,32$		4,78	$\delta_5 = 1,37$		$\delta_6 = 1,43$	$J_3 - 4 = 13$ forme trans			
<u>58</u>	Non-équivalence massif à 3,53				1,87	$\delta_5 = 1,37$		$\delta_6 = 1,43$	$J_{3-4} = 5,2$			
<u>59</u>	3 protons Non-équivalence massif à 3,53				$\delta_4 - \delta_5 - \delta_6$ Massif entre 1,50 et 1,90							

Tableau n° 39 — Paramètres R.M.N. des éthoxy - cyclopropanes. (δ en ppm. - J en Hz.)

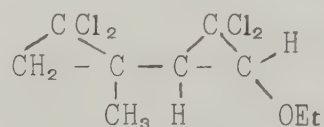
Le diène $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH} - \text{OEt}$ est un mélange d'isomères *cis* et *trans* (50 % - 50 %) et permet de synthétiser un mono et un bicyclopropane ; le cyclopropane éthylénique obtenu



possède une double liaison *trans* ($J = 13 \text{ Hz}$)

et le cycle éthoxylé du bicyclopropane

existe sous la forme *trans* ($J = 5,2 \text{ Hz}$ entre les protons résiduels du cycle)



Dans l'éthoxy-1 dichloro-2,2 cyclopropane, le carbone portant le groupe éthoxy est asymétrique : les deux protons du CH_2 du $\text{O C}_2\text{H}_5$ sont magnétiquement non équivalents et on mesure :

$$\nu_{\text{CH}_2 \text{ A}} = 226,8 \text{ Hz} \quad \nu_{\text{CH}_2 \text{ B}} = 221,2 \text{ Hz} \quad \nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}} = 5,6 \text{ Hz} \quad J_{\text{CH}_2 \text{ A} - \text{CH}_2 \text{ B}} \simeq 9$$

La présence de cette non équivalence a été utilisée pour différencier les produits d'addition des éthoxy-diènes sur la double liaison 1-2 et sur la double liaison 3-4. Dans ce deuxième cas, en effet, la molécule possède toujours une fonction éther d'énol qui ne présente pas de non-équivalence. La transformation de la double liaison 1-2 en cyclopropane fait apparaître un déplacement du CH_2 porté par l'oxygène vers les champs forts.

($\Delta = 0,13$ à $0,40 \text{ ppm}$) et cela confirme l'existence de l'addition.

Le dichloro carbène, réactif électrophile, réagit sur les éthoxy-diènes pour donner des dérivés cyclopropaniques. L'orientation de l'addition sur l'une ou l'autre double liaison dépend de la position des substituants sur la chaîne diénique et peut être reliée au calcul théorique des charges électroniques sur les carbones.

La géométrie des cyclopropanes substitués est déterminée au moyen du couplage J mis en évidence par R. M. N. De plus, la présence sur les spectres R M N d'une non-équivalence sur le CH_2 du groupe éthoxy permet de préciser le sens de l'addition du dichloro carbène.

Dans ce travail, les diènes éthoxylés ont été opposés à des composés électrophiles. Les éthoxy-1 diènes réagissent soit sur le carbone en β de OC_2H_5 (addition du dichlorocarbène) soit sur le carbone en δ de OC_2H_5 (hydrolyse par H^+ ou D^+ - réaction de Vilsmeier - réaction du ICl_2) comme le laissait prévoir le calcul théorique des charges π dans ces molécules.

Les attaques électrophiles sur les éthoxy-2 diènes se feront par contre sur le carbone en β du groupe éthoxylé.

De plus, la polarité de ces deux types de composés est suffisante pour permettre des réactions de Diels-Alder qui sont stéréospécifiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 — Hydrolyse

Au mélange de diène, on ajoute goutte à goutte à 0° et sous agitation la quantité nécessaire d'eau ou de D_2O additionnée d'un peu de P_2O_5 . L'addition terminée, on agite fortement pendant 1 h à 0° puis on sèche sur K_2CO_3 .

2 — Réaction de Vilsmeier-Haack

Le mode opératoire utilisé est celui qui est indiqué dans la référence (1). Lorsque les produits de la réaction ne sont pas distillés mais chromatographiés, on emploie une colonne d'alumine neutre désactivée avec 5 % d'eau puis on utilise le benzène comme éluant.

3 — Réaction de Diels-Alder

— Un mélange équimoléculaire de diène et d'acroléine additionné de quelques cristaux d'hydroquinone est chauffé au bain d'huile à $65-70^{\circ}$ pendant 4 h. On distille d'abord sous un vide de 40 à 50 mm de Hg pour récupérer le diène n'ayant pas réagi puis sous vide plus poussé (0,5 mm Hg) pour obtenir le composé d'addition.

— Hydrolyse des éthoxy-4 tétrahydro 1,2,5,6 benzaldéhydes

On ajoute un peu de P_2O_5 à un mélange 1-1 eau - benzaldéhyde. Le mélange présente d'abord deux couches mais après agitation 1 h à 0° , il n'y a plus qu'une seule couche. On sèche sur K_2CO_3 et analyse par R. M. N.

4 — Réaction du dichloro carbène

Le mode opératoire utilisé est celui de la référence (92) . A 0,064 mole de tertibutylate de potassium refroidi par de la glace (7,2 g), on ajoute 0,05 mole de diène dans 12 ml. d'éther anhydre puis on ajoute en 30 mn sous agitation 10 ml. de chloroforme. On laisse revenir à température ambiante avant d'ajouter 15 ml. d'éther et 15 ml. d'eau. La couche organique est lavée avec 20 ml. d'eau et séchée sur Na_2SO_4 . On chasse les solvants puis le produit est distillé.

Lors de la réaction de l'éther de vinyle et d'éthyle, nous avons employé 0,05 mole d'éther vinylique, 0,032 mole de tertibutylate de K et 5 ml. de $CHCl_3$.

CONCLUSION

Nous avons établi la géométrie des doubles liaisons de la chaîne diénique des éthoxy-diènes conjugués par utilisation de la résonance magnétique nucléaire et de l'absorption dans l'ultra-violet après séparation chromatographique des différents stéréoisomères.

Les transpositions qui se manifestent lors de la préparation des éthoxy-diènes linéaires et hétérocycliques permettent d'obtenir aisément des éthoxy-1 diènes-1,3 alcoylés en 1 ainsi que des furannes et thiofènes alcoylés.

Nous avons tenté de préciser les mécanismes de ces transpositions par marquage isotopique.

La réactivité des éthoxy-diènes vis-à-vis des réactifs électrophiles est analogue à celle des éthers d'énol et des énamines et peut, dans certains cas, être prévue par des calculs théoriques de charges π sur la chaîne diénique. Les éthoxy-2 diènes-1,3 réagissent par le carbone en β de l'oxygène tandis que les éthoxy-1 diènes-1,3 subissent une attaque sur le carbone situé en bout de chaîne. Nous avons ainsi préparé des cétones ou aldéhydes éthyléniques deutériés, des aminocétones ou aldéhydes éthyléniques, des éthoxy-tétrahydrobenzaldéhydes et des éthoxy-cyclopropanes.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. NORMANT et G. MARTIN. — Bull. Soc. Chim. 1963, 1646
- (2) B.M. MICHAÏLOV et L.S. POVAROV. — Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 2079
- (3) H.B. DYKSTRA. — J. Amer. Chem. Soc. 1935, 57, 2255
- (4) H. NORMANT et G. MARTIN. — Bull. Soc. Chim. 1957, 429
- (5) G. STURTZ et G. LAVIELLE. — C.R. Acad. Sci. 1965, 261, C, 2679
- (6) L.A. YANOVSKAYA. — Izv. Akad. Nauk. SSSR Otdel. Khim. Nauk. 1965, 9, 1638.
- (7) S.M. MAKIN et B.K. KRUPCOV. — Zh. Obshch. Khim. 1960, 30, 3276.
- (8) S.M. MAKIN et B.K. KRUPCOV. — Zh. Obshch. Khim. 1962, 32, 2527.
- (9) I.N. NAZAROV, S.M. MAKIN et B.K. KRUPCOV. — Zh. Obshch. Khim. 1959, 29, 111
1959, 29, 3683
1959, 29, 3692.
- (10) S. HATTORI, T. MINAGAWA et A. YUWAZA. — J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan 1961, 19, 522.
- (11) E. KOVATS. — Z. Anal. Chim., 1961, 181, 351 ;
Helv. Chim. Acta. 1958, 41, 1915.
- (12) G. CASTEIGNAU et D. VILLESSOT. — Bull. Soc. Chim. 1968, 3904.
- (13) A. WEHRLI et E. KOVATS. — Helv. Chim. Acta 1959, 42, 2709.
- (14) E.A. MIKHAILOVA et A.I. D'YACHENKO. — Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1962, 144, n° 5, 1056.
- (15) R.L. CHURCHWELL. — J. gaz chromat. 1964, 275.
- (16) E.D. ARCHER, J.H. SHIVELY et S.A. FRANCIS. — Anal. Chem. 1963, 35, 1369
- (17) R.A. HIVELEY. — Anal. Chem. 1963, 35, 1921.
- (18) E. GIL-AR et Y. HERZBERG-MINZLY. — J. Chromato. 1964, 13, 1.
- (19) E.G. BRAME. — Anal. Chem. 1965, 37, 1183.
- (20) O. Jr. ACHMATOWICZ, J. JURCZAK et A. ZAMOJSKI. — Roczn. Chem. 1968, 42, n° 2, 255.
- (21) J.P. GOUESNARD. — D.E.S. Nantes 1966.
- (22) G.J. MARTIN et M.L. MARTIN. — Bull. Soc. Chim. 1966, 1636.
- (23) G.P. NEWSOROFF et S. STERNHELL. — Tetrahedron Letters 1968, 58, 6117.
- (24) R.T. HOBGOOD, G.S. REDDY et J.H. GOLDSTEIN. — J. Phys. Chem. 1963, 67, 110.
- (25) R.T. HOBGOOD et J.H. GOLDSTEIN. — J. Molé. Spectro. 1964, 12, n° 1, 76

- (26) D.F. KOSTER et A. DANTI. — J. Phys. Chem. 1965, 69, 486.
- (27) A.A. BOTHNER-BY et R.K. HARRIS. — J. Amer. Chem. Soc. 1965, 87, 3451.
- (28) M.H. JAFFE et M. ORCHIN. — Théory and applications of ultraviolet spectroscopy John Wiley Ed. New-York 1962.
M. SUZUKI. — Electronic absorption spectra and géometry of organic molécules Academic Press New-York 1967.
- (29) S.M. MAKIN, B.K. KRUPTSOV, M.V. MEDVEDEVA et L.N. SMIRNOVA. — Zh. Obshch. Khim. 1962, 32, 2527.
- (30) V. BERTIN, S. ODIOT, J.P. DORIE et M.L. MARTIN. — C.R. Acad. Sci. 1967, 268, n° 18, 1549.
- (31) J. TRANCHANT. — Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse Masson, Paris 1964.
- (32) M. BERTRAND. — Thèse Marseille 1959.
- (33) M. BERTRAND, C. ROUVIER. — Bull. Soc. Chim. 1968 p. 220.
- (34) J.H. VAN BOOM, L. BRANDSMA, J.F. ARENS. — Rec. Trav. Chim. 1968, 87, n° 2, 97-122.
- (35) R. MANTIONE. — Thèse Paris 1967.
- (36) G.J. MARTIN, J.P. GOUESNARD. — C.R. Acad. Sci. 1967, 265 C, p. 121.
- (37) D.J. CRAM. — Fundamentals of Carbanion Chemistry vol. 4. Academic Press New-York 1965, p. 180.
- (38) G.J. MARTIN, M.T. QUEMENEUR et M.L. MARTIN. — Org. Magnétic Résonance 1969, 1, 191.
- (39) G.J. MARTIN, J.P. GOUESNARD, M.L. MARTIN. — C.R. Acad. Sci. 1967, 264 C, 794-797.
- (40) R. PAUL et Coll. — C.R. Acad. Sci. 1944, 218, 122 — Bull. Soc. Chim. 1956, 869.
- (41) H. NORMANT et Coll. — C.R. Acad. Sci. 1948, 227, 283.
Bull. Soc. Chim. 1951, 115.
- (42) O. RIOBE et Coll. — Ann. Chimie 1949, 4, 593.
C.R. Acad. Sci. 1955, 240, 1648.
- (43) J. FICINI. — Bull. Soc. Chim. 1956, 119.
- (44) R. PAUL. — Bull. Soc. Chim. 1934, 1397.
- (45) O. RIOBE. — Thèse Paris 1948.
- (46) H. GROSS. — Angew. Chem. 1960, 72, 268.
- (47) R. PAUL, S. TCHELITCHEFF. — Bull. Soc. Chim. 1950, 521.
- (48) H. NORMANT. — Bull. Soc. Chim. 1951, 115.
- (49) W. STEINKOPF, W. KOHLER. — Ann. 1937, 532, 250.
- (50) A. MURRAY et D. LLYOD-WILLIAMS. — Organic Synthèses with isotopes Interscience Publishers 1958. Part II p. 1260 et 1482.
- (51) W. WELTNER. — J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 3941.
- (52) H. NORMANT. — C.R. Acad. Sc. 1948, 226, 185.
- (53) P. SALOMAA et P. NISSI. — Acta Chem. Scand. 1967, 21, 5, 1368.
- (54) M.M. KREEVOY et J.M. WILLIAMS. — J. Amer. Chem. Soc. 1968, 24, 6809.
- (55) T. OKUYAMA, T. FUENO. — J. Amer. Chem. Soc. 1967, 23, 89, 5826.
H. NAKATSUSI et J. FURUKAWA
- (56) A. LEDWITH et H.J. WOODS. — J. Chem. Soc. B, 1966, 753.

- (57) M. BERTRAND et C. ROUVIER. — C.R. Acad. Sci. 1962, 255, 1403.
(58) M. BERTRAND et C. ROUVIER. — Bull. Soc. Chim. 1968; 2533 et 2537.
(59) G.J. MARTIN et J.P. GOUESNARD. — Bull. Soc. Chim. 1969, 2501.
(60) G. MARTIN et M. MARTIN. — Bull. Soc. Chim. 1963, 1637.
(61) Z. ARNOLD et F. SORM. — Coll. czech. Chem. Comm. 1958, 23, 452.
(62) T. CUVIGNY et H. NORMANT. — Bull. Soc. Chim. 1960, 515.
(63) H. DURAND. — Thèse 3ème cycle Nantes 1968.
(64) N.K. KOTCHETKOV. — Zh. Obshch. Khim 1956, 26, 3081
1957, 27, 1626.
Izvest. Akad. nauk. SSSR - Otdel. khim.
Nauk. 1953, 991.
(65) M.C. CASERIO, R.E. PRATT et R. J. HOLLAND. — J. amer. Chem. Soc. 1966,
88, 5747.
(66) Z. ARNOLD et A. HOLY. — Coll. czech. Chem. Comm. 1963, 28, 863 et 869.
(67) H. NORMANT. — Chimie Organique Masson Paris 1963, 73.
(68) J. DABROWSKI et K. KAMIENSKA-TRELA. — Spectrochim. Acta, 1966, 22, 211.
(69) H.E.A. KRAMER et R. GOMPER. — Z. phys. Chem., 1964, 43, 292.
(70) M.F. SHOSTAKOVSKII, A.V. BOGDANOVA et G.K. KRASIL'NIKOVA. —
Izvest Akad. Nauk. SSSR Otdel khim. Nauk.
1959, 320.
(71) W. FLAIG. — Ann. Chem., 1950, 1, 568.
(72) L. MARION et C.G. FARMILLO. — Canad. J. Research, 1947, 25 B, 118.
(73) W. FLAIG. — Chem. Ber., 1942, 93, 1073.
(74) J. STEPEK. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1964, 29, 390.
(75) D. CRAIG, J.J. SHIPMAN — J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 2885.
et R.B. FOWLER
(76) S.M. MAKIN et B.K. KRUPCOV. — Zh. Obshch. Khim., 1962, 32, 2521.
(77) O. WITCHERLE. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1938, 10, 497.
(78) M.F. SHOSTAKOVSKII et A.V. BOGDANOVA. — Dokl. Akad. Nauk., SSSR,
1957, 114, 1250.
(79) S.M. MAKIN et B.K. KRUPCOV. — Chimie des Terpènes - Colloque de Vil'nyus
1960.
(80) A.A. PETROV. — J. Gén. Chem. SSSR, 1941, 11, 661.
1947, 17, 538.
1947, 17, 1543.
(81) DE GRAW, L. GOODMAN et B.R. BAKER. — J. Org. Chem., 1961, 1156.
(82) J. DOUCET et P. RUMPF. — Bull. Soc. Chim., 1954, 610.
(83) J. GILLOIS-DOUCET. — Ann. Chim., 1955, 10, 497.
(84) H. FIESELMANN. — Ber., 1942, 75 B, 881.
(85) G.W. BUCHANAN, J.B. STOTHERS et V.U. SIU-TZYY. — Canad. J. Chem.,
1967, 45, 2955.
(86) F. TONNARD. — Travaux en cours (Thèse).
(87) P. MIGINIAC. — Bull. Soc. Chim., 1962, p. 2000.
(88) W. KIRMSE. — Carbène Chemistry. Academic Press London, 1964.
(89) E.C. HERRICK et M. ORCHIN. — J. Org. Chem., 1959, 24, 139.
(90) I.A. DYAKONOV, T.V. NISOVKINA et KORNILOVA. — Zh. Obshch. Khim.
1962, 32, 664.

- (91) PRILEZHAEVA — SHOSTAKOVSKII-PETUKHOVA. — Chem. Abstr., 1962, 57- 13632.
- (92) A. LEDWITH et H.J. WOODS. — J. Chem. Soc. B., 1967, 973.
- (93) J.D. GRAHAM et M.T. ROGERS. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2249.
- (94) W.E. PARHAM, R.W. SOEDER et R.M. DODSON. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1755.
- (95) A.J. BIRCH et J.M.H. GRAVES. — Proc. Chem. Soc. 1962, 282.
- (96) J.L. PIERRE et P. ARNAUD. — Bull. Soc. chim., 1966, 1040.
- (97) M. KARPLUS. — J. Chem. Phys., 1959, 30, 11.
H.S. GUTOWSKY, M. KARPLUS et D.M. GRANT. — J. Chem. Phys., 1959, 30, 1278.
- (98) F. EFFENBERGER. — Angew. Chemie I.E. 1969, 8, 295.
- (99) M.L. MARTIN et G.J. MARTIN. — La Résonance Magnétique Nucléaire en Chimie Organique Ed. Azoulay Paris 1970.
- (100) J.P. DORIE, S. ODIOT et M.L. MARTIN. — Travaux en cours.



TABLE des FIGURES

<u>Figures</u>		<u>Page</u>
1 —	Couplages vinyliques $J_{AB} \text{ trans} = f(J_{AB} \text{ cis})$	21
2 —	Variations du couplage allylique en fonction de l'angle θ	22
3 —	Spectre R.M.N. de $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{D}) - \text{C}(\text{OEt}) = \text{CH}_2$ — Partie CH_2D	50
4 —	Spectre R.M.N. de $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{D}) - \text{C}(\text{OEt}) = \text{CH}_2$ et $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{OEt}) = \text{CH}_2$ Partie CH_2D	51
5 —	Isomérisation de $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{OEt}) = \text{CH}_2$ avec $(\text{CH}_3)_3 \text{COD}$	60
6 — 7	Spectre R. M. N. de $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \underset{\text{OEt}}{\text{C}} - \text{CH}_2\text{D}$ Partie CH_2D	63
	et $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{OEt}}{\text{C}} = \text{CH}_2$	64
8 —	Spectre R. M. N. de $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COCH}_2\text{D}$	88
9 —	Partie CH_2D du spectre fig. 8	89
10 —	Partie éthylénique $\text{CH} = \text{CH}$ du spectre fig. 8	90

LISTE des TABLEAUX

<u>Tableaux</u>		<u>Page</u>
1	Indices de rétention des éthoxy-1 diènes-1,3	8
2	Indices de rétention des éthoxy-2 diènes-1,3	9
3	Indices de rétention calculés et expérimentaux d'éthoxy-1 diènes-1,3 sur colonne S E 30	11
4	Incréments de rétention des éthoxy-1 diènes-1,3	13
5	Incréments de rétention des éthoxy-2 diènes-1,3	14
6	Valeurs moyennes des incréments de rétention	15
7	Déplacements chimiques dans les alcoxy-1 diènes-1,3	24
8	Déplacements chimiques δ_2 et δ_3 des alcoyl-1 éthoxy-1 diènes-1,3	25
9	Déplacements chimiques et couplages dans les éthoxy-1 diènes propényles	26
10	Identification de la géométrie de la double liaison 3,4	27
11	Constantes de couplages J_{2-3} d'éthoxy-1 diènes-1,3	28
12	Déplacements chimiques et couplages dans les éthoxy-2 diènes-1,3	29
13	Déplacements chimiques et couplages dans les éthoxy-2 diènes-1,3	30
14	Déplacements chimiques et couplages dans les éthoxy-2 diènes-1,3	31
15	Déplacements chimiques et couplages dans les éthoxy-2 diènes-1,3	33

16	Longueurs d'onde d'absorption maximum λ_M et coefficients d'extinction moléculaire ϵ_M d'éthoxy-diènes.....	34
17	Colonnes utilisées pour l'étude chromatographique des éthoxy-diènes	38
18	Influence de la substitution sur la formation des diènes vinyliques et propényliques	43
19	Influence des conditions expérimentales sur les rétroramifications	45
20	Influence de la substitution sur la rétroramification	47
21	Influence de la substitution sur la prototropie	53
22	Influence des conditions expérimentales sur la prototropie de l'éthoxy-2 pentadiène-1,3	54
23	Influence des conditions expérimentales sur la prototropie de l'éthoxy-2 méthyl-4 pentadiène-1,3	55
24	Préparation et isomérisation de diènes deutériés	62
25	Produits obtenus lors de la déchlorhydratation des alcényl-2 halogéno-3 tétrahydropyrannes	69
26	Paramètres R. M. N. des dérivés du pyranne	72
27	Rendements obtenus lors de la préparation des alcoyl-furannes	74
28	Paramètres R. M. N. des dérivés du furanne	75
29	Paramètres R. M. N. des dérivés du thiofène	77
30	Constantes physiques et analyses des composés hétérocycliques	79
31	Paramètres R. M. N. de cétones et d'aldéhydes deutériés éthyléniques	92
32	Action du complexe de Vilsmeier sur les éthoxy-diènes et leurs précurseurs	94
33	Paramètres R. M. N. d'amino cétones éthyléniques	102
34	Réaction de Diels-Alder sur les éthoxy-1 diènes-1,3	105
35	Réaction de Diels-Alder sur les éthoxy-2 diènes-1,3	109

36	Paramètres R. M. N. des éthoxy-2 tétrahydro benzaldéhydes	111
37	Paramètres R. M. N. des éthoxy-4 tétrahydro benzaldéhydes	114
38	Composés obtenus par action du dichlorocarbène sur les éthoxy diènes	117
39	Paramètres R. M. N. des éthoxy - cyclopropanes	121

